

Université du Québec
INRS-ÉMT

**Modification de la surface du cuivre par
implantation ionique par source plasma (IISP):
applications à l'érosion cathodique dans les systèmes à arcs.**

par
François Roy

Mémoire présenté pour l'obtention
du grade de Maître ès sciences (M.Sc.)
en Sciences de l'énergie et des matériaux

Jury d'évaluation

Président du jury	Barry Stansfield, INRS-ÉMT
Examineur externe	Peter McBreen, Université Laval
Examineur interne	Barry Stansfield, INRS-ÉMT
Directeur de recherche	Guy Ross, INRS-ÉMT
Codirecteur de recherche	Jean-Luc Meunier, Université McGill

Il nous appartient de soumettre au joug bienfaisant de la raison tous les êtres inconnus, habitants d'autres planètes, qui se trouvent peut-être encore à l'état sauvage de la liberté. S'ils ne comprennent pas que nous leur apportons le bonheur mathématique et exact, notre devoir est de les forcer à être heureux ...

E. Zamiatine [100]

RÉSUMÉ

L'érosion cathodique est un phénomène bien connu qui limite la durée de vie de l'électrode négative dans les systèmes à arcs [59]. Dans le présent mémoire¹, nous avons tenté de voir si la formation de précipités nanométriques d'oxyde de cuivre pouvait réduire l'érosion cathodique nécessaire au maintien de l'arc en mode thermo-champ (T-F).

Les dits précipités ont été produits par implantation ionique par source plasma (IISP). Avec l'aide de techniques de caractérisation telle que la microscopie à force atomique (AFM) et la microscopie électronique à balayage (MEB), nous avons pu constater l'influence de la dose d'ions implantés sur la morphologie de la surface. De plus, l'évaluation des profils de concentration d'oxygène par spectroscopie des photoélectrons X (XPS) et spectroscopie par rétrodiffusion Rutherford (RBS) nous ont permis de proposer un modèle d'oxydation susceptible d'expliquer l'épaisseur et la composition chimique des nouvelles surfaces formées.

Avec le traitement apporté par l'IISP, nous avons pu observer une diminution du potentiel de surface et une augmentation de la vitesse des taches cathodiques due à la présence des précipités. L'observation des cratères d'érosion après le passage d'arcs nous a permis de constater que les taches cathodiques formées correspondaient au type I normalement observable sur des électrodes contaminées et propice à la diminution des dommages de surface.

¹La version électronique est disponible à l'adresse suivante : <http://froy.ca/>.

Parallèlement à l'IISP, nous avons reproduit nos tests sur des électrodes oxydées thermiquement. Ceci nous a permis de constater que les propriétés d'émissivité étaient indépendantes du traitement d'oxydation en autant que les couches formées soient suffisamment épaisses.

François Roy, étudiant

Guy Ross, Directeur de recherche

REMERCIEMENTS

Je souhaite d'abord remercier mes deux directeurs de recherche, Guy Ross et Jean-Luc Meunier pour la confiance et le soutien qu'ils m'ont accordés et pour la grande liberté d'action dont j'ai pu profiter depuis ces deux dernières années. J'aimerais aussi remercier Peter McBreen qui m'a motivé à faire mes études à l'INRS-ÉMT et qui aujourd'hui accepte d'être sur le jury d'évaluation de mon mémoire.

J'aimerais souligner le rôle de Gilles Abel et de Barry Stansfield qui m'ont grandement aidé à approfondir mes connaissances en physique et à les appliquer concrètement. À ceux-ci s'ajoutent Léonard Pelletier, Claude Sirois, Georges Veilleux et Cristophe Chabanier qui ont toujours été d'excellents soutiens techniques dans la réalisation de mes projets.

Du côté de l'Université McGill, j'aimerais remercier Lakshminarayana Rao, Cao Qin et Nadine El Mallah.

La vie à l'INRS-ÉMT n'aurait pas été aussi plaisante sans la contribution non-négligeable des amis : les deux Nic, Xav, Rob et Alan. J'aimerais finalement remercier ceux qui m'ont toujours soutenu même à distance, ma famille, les amis de Québec et Marie-Ève.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	v
REMERCIEMENTS	vii
TABLE DES MATIÈRES	ix
LISTE DES TABLEAUX	xi
LISTE DES FIGURES	xiii
LISTE DES ANNEXES	xvii
LISTE DES SIGLES	xix
CHAPITRE 1 : <u>INTRODUCTION</u>	1
CHAPITRE 2 : <u>THÉORIE</u>	5
2.1 Les plasmas	5
2.1.1 Description	6
2.1.2 La gaine et la longueur de Debye	8
2.1.3 Mouvement des particules	11
2.2 L'arc électrique	13
2.2.1 Description et modèle utilisé pour l'arc sous vide	14
2.2.2 Émission thermo-champ (T-F)	18
2.2.3 Érosion cathodique sous vide	19
2.3 La source RCE	21
2.3.1 La RCE	21
2.3.2 Configuration multi-pôles	23
2.4 Interaction ion-matière	25
2.4.1 Section efficace et pouvoir d'arrêt (dE/dx)	25
2.4.2 Diffusion et dommages	27

2.4.3	La pulvérisation (sputtering) et la rétrodiffusion	30
2.5	L'oxydation du cuivre	32
CHAPITRE 3 :	<u>EXPÉRIMENTATIONS</u>	37
3.1	Préparation des échantillons	37
3.1.1	Nettoyage et décapage	38
3.2	Modification de la surface	40
3.2.1	L'IISP de l'INRS-ÉMT	41
3.2.2	Estimation de la dose	46
3.2.3	Uniformité du traitement et reproductibilité	60
3.3	Caractérisation	61
3.3.1	La spectroscopie des photoélectrons X : XPS	61
3.3.2	Microscopie électronique à balayage : MEB	64
3.3.3	La microscopie à force atomique (AFM) pour la topographie	66
3.3.4	L'AFM pour la mesure du travail d'extraction	68
3.3.5	La spectroscopie par rétrodiffusion Rutherford : RBS	71
3.3.6	Vitesse des taches cathodiques (montage VTC)	74
3.3.7	Tension de claquage (montage de TDC)	76
CHAPITRE 4 :	<u>RÉSULTATS</u>	77
4.1	L'oxydation par IISP	77
4.2	Émissivité électronique	92
4.2.1	Observations reliées au passage de l'arc	93
4.2.2	AFM Kelvin	97
4.2.3	Tension de claquage	98
4.2.4	Vitesse des taches cathodiques	100
CHAPITRE 5 :	<u>CONCLUSION</u>	103
BIBLIOGRAPHIE	105

LISTE DES TABLEAUX

2.1	Caractéristiques des types de taches cathodiques sous vide	15
2.2	Approximation de la densité de courant pour différents types d'émission électronique en fonction du travail d'extraction	19
2.3	Enthalpie de formation de différents oxydes à température ambiante	32
3.1	Coefficient d'électrons secondaires γ_{es} avec des ions d'argon pour diffé- rents matériaux et energies.	48
3.2	Estimation de la dose par la température avec le cuivre	56
3.3	Estimation de la dose par la température avec l'aluminium	56
4.1	Vitesses des taches cathodiques pour différentes électrodes	101

LISTE DES FIGURES

1.1	Surface d'aluminium nanostructurée à l'origine du projet	2
2.1	Le quatrième état de la matière	6
2.2	Fonction de distribution électronique typique d'un plasma faiblement ionisé	7
2.3	Une conception de la longueur de Debye	9
2.4	La gaine ionique	10
2.5	Mouvements de particules chargées dans un champ magnétique	11
2.6	Fonctionnement de l'arc sous vide, modèle simplifié	16
2.7	Émission T-F : Combinaison de deux facteurs	18
2.8	La résonance cyclotronique	21
2.9	Gain d'énergie dans une zone de RCE	22
2.10	La configuration multi-pôles	24
2.11	Pouvoir d'arrêt électronique et nucléaire, effet de la section efficace sur la déviation des particules	26
2.12	Le défaut de Frenkel	28
2.13	La diffusion dans un métal irradié	29
2.14	Estimation de la pulvérisation et de la rétrodiffusion de l'oxygène et de l'argon dans le cuivre.	31
2.15	Les premières phases d'oxydation métallique	33
2.16	Germination et croissance de précipités de Cu_2O	34
2.17	Diagramme de phase du système Cu-O.	35
2.18	Oxydation du cuivre avec la température : Formation de différents composés	36
3.1	Épaisseur pulvérisée tel que mesuré par RBS sur des couches minces de cuivre.	39
3.2	Images AFM d'une couche mince de cuivre décapée à l'argon.	39
3.3	Schéma de l'IISP de l'INRS-ÉMT	41
3.4	Caractérisation de la source RCE de l'INRS-ÉMT	44
3.5	Densité ionique dans la source RCE de l'INRS-ÉMT	45

3.6	Suppresseur d'électrons secondaires	47
3.7	Système de mesure de la température	49
3.8	Schéma du transfert thermique pour le modèle	51
3.9	Courbes de température typique pour l'implantation d'oxygène dans le cuivre	58
3.10	Variation de l'émissivité thermique du cuivre selon différents paramètres . .	59
3.11	Uniformité du traitement	60
3.12	Fonctionnement du XPS	62
3.13	Fonctionnement du MEB	64
3.14	Distribution de l'énergie des électrons émise avec un faisceau d'électrons sur une surface	65
3.15	Fonctionnement de l'AFM	66
3.16	Potentiel de contact et sonde de Kelvin	68
3.17	Technique à double passage	70
3.18	Fonctionnement du RBS	71
3.19	Effet du numéro atomique sur un spectre RBS	73
3.20	Spectres RBS pour différentes concentrations d'oxygène dans le cuivre. . .	73
3.21	Montage de Rao	75
3.22	Montage de Qin	76
4.1	Morphologie d'échantillons implantés à 30keV selon différentes dose . . .	79
4.2	Effet de l'implantation d'oxygène sur une couche mince de cuivre	80
4.3	Image AFM d'un échantillon de Cu fortement implanté d'oxygène.	80
4.4	Effet du type d'ions utilisés lors de l'implantation : comparaison oxygène et azote	81
4.5	Comparaison des profils d'implantation d'oxygène pour l'implantation io- nique et l'oxydation thermique.	83
4.6	Effet de l'énergie des ions et du temps d'implantation sur la dose totale retenue.	84
4.7	Effet de l'énergie sur le flux d'ions par impulsion	85
4.8	Schéma de l'oxydation par IISP	86

4.9	Quantification des phases en profondeur pour différents échantillons	88
4.10	Déconvolution d'un spectre XPS contenant de la ténorite	90
4.11	Érosion de deux électrodes ; l'une implantée et l'autre décapé, après le pas- sage d'un arc de 0,8 ms sans champ magnétique	92
4.12	Images optiques des tâches cathodiques de type I et II obtenue d'électrodes oxydée et décapée	93
4.13	Images prises au MEB des taches cathodiques après le passage d'un arc sur une électrode décapée	95
4.14	Images MEB du passage d'un arc sur une électrode oxydée par IISP	96
4.15	Images MEB du passage d'un arc sur une électrode oxydée en four	96
4.16	Topographie et potentiel de surface	97
4.17	Implanteur de l'INRS-ÉMT en mode immersion pour l'implantation de tiges en trois dimensions	99
4.18	Effet de l'implantation sur la tension de claquage	99
4.19	Traces d'arcs sur différentes électrodes	101
I.1	Schéma du système de communication	xxi
I.2	Circuit de l'émetteur-récepteur infrarouge connecté au port série de l'ordi- nateur	xxii
I.3	Circuit d'amplification des signaux en provenance des détecteurs	xxiii

LISTE DES ANNEXES

Annexe I :	Système de mesure de la dose via la température	xxi
-------------------	--	------------

LISTE DES SIGLES

AFM	Microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy)
DC	Courant continu (Direct Current)
ICP	Plasma inductivement couplé (Inductively Coupled Plasma)
IISP	Implantation Ionique par Source Plasma
INRS-ÉMT	Institut National de la Recherche Scientifique centre Énergie, Matériaux et Télécommunications
LTE	Équilibre thermodynamique local (Local Thermodynamic Equilibrium)
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
RBS	Spectroscopie par rétrodiffusion Rutherford (Rutherford Backscattering Spectroscopy)
RCE	Résonance Cyclotronique Électronique
RED	Diffusion renforcie par l'irradiation (Radiation Enhancement Diffusion)
SRIM	Stopping and Range of Ions in Matter
TDC	Tension De Claquage
T-F	Thermo-champ (Thermo-Field)
TIG	Soudure (Tungsten Inert Gaz)
VTC	Vitesse des Taches Cathodiques
XPS	Spectroscopie des photoélectrons X (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

L'électricité est un phénomène naturel qui mystifia longtemps nos ancêtres. À l'époque, sa manifestation la plus spectaculaire se faisait par le biais de la foudre ; mais aussi plus subtilement par les décharges d'électricité statique entre corps chargés. Dans tous les cas, le phénomène électrique était associé à l'apparition brève, intense et souvent inattendue d'un transfert de charge lumineux entre deux entités distinctes. L'arc est donc naturellement associé à l'électricité. Aujourd'hui, nous pouvons dire que nous savons comment tirer partie de l'énergie électrique. Pouvons nous en dire autant sur notre connaissance de l'arc ?

Les mécanismes régissant l'arc électrique sont complexe et souvent mal connus. Néanmoins, l'arc fait maintenant partie intégrante de notre arsenal technologique. L'une des applications importantes de l'arc est la torche à plasma [45]. Utilisée pour des applications biomédicales, pour la fabrication de nouveaux matériaux (sphéroïdisation, nanotubes ...) ou encore pour le traitement de déchets, celle-ci utilise l'énorme densité d'énergie présente dans l'arc (plasma) pour décomposer la matière et apporter de fortes modifications à celle-ci.

Le problème majeur des torches se trouve souvent dans la destruction prématurée des électrodes de l'appareil ; plus particulièrement de la cathode [59]. La durée de vie de celle-ci est souvent si courte que le coût de remplacement représente une fraction importante du prix de la torche. Sachant que l'érosion dépend grandement de la température de fusion du matériau de cathode, certaines torches fonctionnent en mode thermoïonique avec des matériaux réfractaires comme le tungstène afin d'augmenter la vie utile de l'électrode.

Une des limitations majeures liée à l'utilisation de ce type de cathode est la puissance maximale atteignable ($\approx 500 \text{ kW}$). Or, les matériaux à faibles points de fusion comme le cuivre peuvent fournir une puissance supérieure aux torches actuelles lorsqu'elles fonctionnent avec un mode d'émission électronique appelé thermo-champ (T-F). Cependant, l'érosion fait partie intégrante du mécanisme d'émission et est donc beaucoup plus importante que dans le cas des cathodes fonctionnant en mode thermoïonique.

Le travail de thèse de doctorat de M. Bolduc [10] sur la modification des propriétés tribologiques de l'aluminium par IISP (Implantation Ionique par Source Plasma) a démontré une possibilité de produire des îlots nanométriques d'oxyde d'aluminium dispersés uniformément en surface (figure 1.1). Or, dans le contexte particulier des arcs électriques fonctionnant sur des électrodes dites « froides », une telle structure de la surface pourrait réduire le potentiel d'extraction des électrons du matériau servant de cathode et augmenter la vitesse de déplacement du pied de l'arc sur celle-ci. Ces deux effets pourraient potentiellement diminuer l'érosion de la cathode en mode T-F d'où l'intérêt évident porté à l'IISP pour cette application.

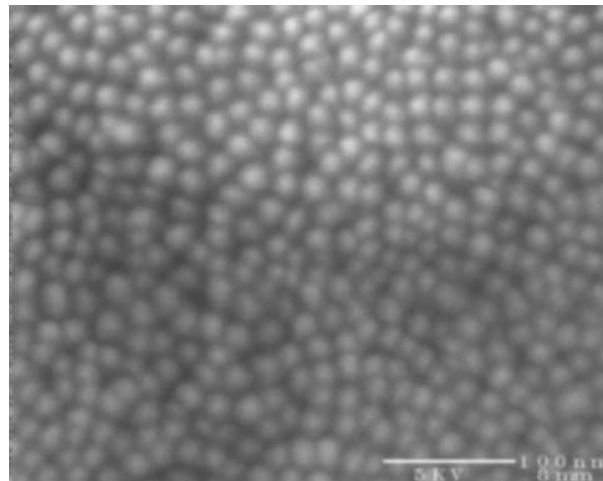


Figure 1.1 – Surface d'aluminium nanostructurée d'îlots d'oxydes d'aluminium à l'origine du projet.

Comme l'aluminium possède un faible point de fusion et donc un fort taux d'érosion, il a été envisagé de reproduire les manipulations sur le cuivre, qui est un matériau de cathode courant. L'objectif du projet était donc de produire des nanostructures d'oxyde de cuivre par implantation d'oxygène dans le cuivre et d'étudier les propriétés d'émissivité électronique de ces nanostructures dans le contexte de systèmes à arcs tels que disjoncteurs et torches à plasma.

Ce mémoire est divisé en cinq chapitres. Après l'introduction, le chapitre 2 résumera l'essentiel de la théorie concernant le présent projet. On abordera les plasmas de manière générale puisqu'ils nous aideront à mieux comprendre le fonctionnement de l'arc sous vide et de l'IISP. Par la suite nous décrirons quelques aspects essentiels de l'interaction ion-matière responsables des changements structuraux observés sur le cuivre. Pour terminer, nous discuterons brièvement de l'oxydation thermodynamique du cuivre afin de modéliser l'oxydation par IISP.

Le chapitre 3 présentera tout ce qui à trait à l'expérimentation. On présentera les méthodes employées, en particulier, l'IISP de l'INRS-ÉMT, l'estimation de la dose et les techniques de caractérisation utilisées.

Le chapitre 4 proposera une interprétation des différents résultats obtenus concernant la modification de la surface et de la diminution de l'érosion.

Finalement, le chapitre 5 sera pour nous l'occasion de présenter certaines conclusions importantes concernant l'oxydation des surfaces de cuivre dans le cadre d'étude subséquente sur l'émission thermo-champ.

CHAPITRE 2

THÉORIE

2.1 Les plasmas

Un **plasma** est un ensemble de particules chargées se déplaçant sous l'effet de champs électromagnétiques et confinés dans un espace supérieur à une distance écran qu'on appelle la longueur de Debye (voir p.8). Habituellement, nous considérons qu'un plasma est un gaz ionisé dont la charge totale est neutre ($n_e \approx n_i \approx n$). Certains auteurs qualifient les plasmas comme étant le quatrième état de la matière (solide, liquide, gaz et ... plasma).

Historiquement, le terme plasma a été utilisé en physique pour la première fois en 1928 par le physicien américain Irving Langmuir par analogie au plasma sanguin² auquel certains comportements du gaz lui faisaient penser. La phase plasma représente plus de 99% de la matière constituant notre univers ; le soleil, les aurores boréales, les flammes et la foudre sont autant d'exemples qui nous rappellent leur existence.

Les plasmas sont utilisés en sciences des matériaux puisqu'ils permettent d'obtenir des conditions de traitement thermodynamique hors équilibre qui ne seraient pas possibles avec d'autres méthodes conventionnelles (production de radicaux libres, implantation ionique ...). Outre ce fait intéressant, les plasmas peuvent produire une grande quantité d'énergie (fusion) et nous renseigner sur la composition de la matière (analyses ICP : Inductively Coupled Plasma). Que l'on pense aux lampes fluorescentes, à la soudure TIG (Tungsten Inert Gaz) ou aux écrans de télévision les plasmas sont de plus en plus utilisés en technologie et ne sont pas près de disparaître.

²Le plasma sanguin, est le liquide qui transporte les globules rouges dans le sang.

2.1.1 Description

L'état plasma peut exister dans plusieurs types de milieu (Figure 2.1). Comme on peut l'imaginer, le comportement du plasma sera différent si c'est une flamme ou un plasma de fusion. C'est pourquoi, on catégorise souvent les plasmas selon leur densité, leur température et leur degré d'ionisation.

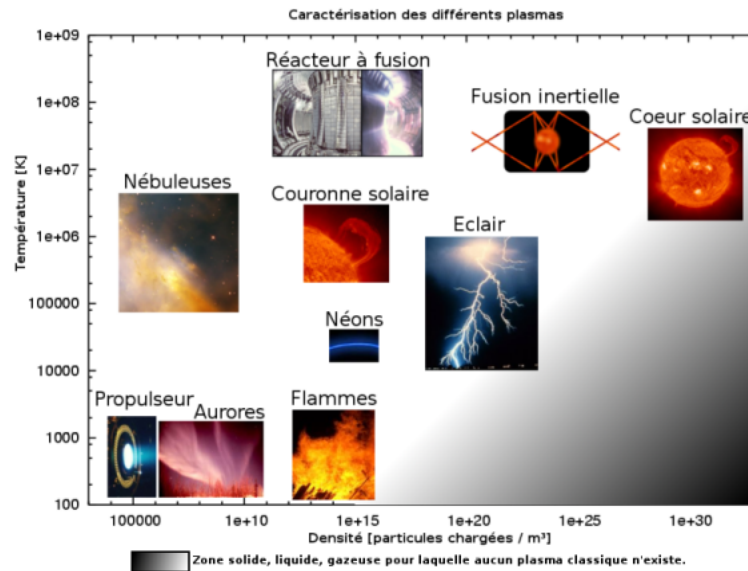


Figure 2.1 – Le quatrième état de la matière.

La température est un concept statistique intimement lié à l'énergie moyenne des particules en mouvement dans la matière. Plus les particules bougent, plus elles ont de l'énergie et plus la température est élevée. Néanmoins, plus la densité de particules est élevée, plus les collisions sont fréquentes et donc plus il est difficile pour celles-ci de garder leur énergie. Dans un gaz ionisé, on retrouve principalement trois types de particules : les électrons, les ions et les neutres. Comme les électrons ont une masse beaucoup plus faible que ces derniers ($m_p/m_e \approx 1837$), ceux-ci ont une vitesse, beaucoup plus grande. Ce sont généralement les électrons qui seront responsables de l'ionisation des neutres (production de particules chargées) dans un plasma.

Cette multitude de particules en mouvement implique qu'on ne peut pas vraiment connaître l'énergie de chacune d'elles à tout moment. C'est pourquoi on utilise la statistique pour modéliser le comportement moyen de celles-ci. La figure 2.2 représente la distribution des électrons d'un plasma faiblement ionisé en fonction de leur énergie cinétique. Dans ce cas-ci, on remarque que seule une partie des électrons a l'énergie nécessaire pour l'ionisation et/ou la dissociation des molécules du gaz (ϵ_{iz} et ϵ_{diss}). Comme c'est souvent le cas en physique des plasmas, on utilise l'énergie cinétique moyenne des électrons pour exprimer la température. La température électronique (T_e) s'exprimera donc en terme d'énergie par l'équation suivante :

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{2}k_B T = \frac{3}{2}T_e \quad (2.1)$$

Où $k_B = 8,617 \times 10^{-5} eV \cdot K^{-1}$ est la constante de Boltzmann.

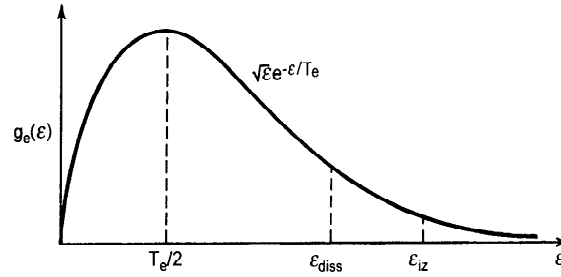


Figure 2.2 – Fonction de distribution électronique typique d'un plasma.

Dans le cas des plasmas utilisés en traitements de surfaces, ceux-ci sont en général faiblement ionisés ($< 10\%$ et souvent $< 1\%$), de densité moyenne et de faible température. On peut généralement les classer en deux catégories : les décharges lumineuses (densité $\approx 10^8$ à $10^{13} cm^{-3}$, $T_e \approx 1$ à $10 eV$) et les arcs (densité $\approx 10^{14}$ à $10^{19} cm^{-3}$, $T_e \approx 0,5$ à $3 eV$).

2.1.2 La gaine et la longueur de Debye

Considérons un plasma typique dans lequel les ions peuvent être vus comme immobiles comparativement aux électrons (leur vitesse est près de 40 fois moindre $\sqrt{m_e/m_p}$). L'introduction hypothétique d'une charge ponctuelle³ négative dans le plasma aura pour effet de créer un champ électrique qui repoussera les électrons. Ceci amènera une diminution de la densité électronique dans l'entourage de la charge⁴ et annulera la perturbation créée par la présence de celle-ci (Figure 2.3). Mathématiquement [11], on peut voir que le potentiel à une distance r de la charge adoptera une forme exponentielle telle que :

$$V(r) = \left(\frac{q}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{1}{r} \exp\left(\frac{-r}{\lambda_D}\right) = V_0(r) \exp\left(\frac{-r}{\lambda_D}\right) \quad (2.2)$$

Où $V_0(r)$ est le potentiel sans l'effet d'écran. Par définition, λ_D est la distance pour laquelle la charge est blindée des autres (l'énergie thermique des électrons est compensée par l'énergie potentielle créée par la charge insérée). Celle-ci est appelée longueur de Debye et s'écrit :

$$\lambda_D[cm] = \left(\frac{\epsilon_0 T_e}{e^2 n_0} \right)^{1/2} \approx 743 \left(\frac{T_e[eV]}{n_0[cm^{-3}]} \right)^{1/2} \quad (2.3)$$

Où $n_0 = n_i = n_e$ est la densité du plasma à la limite de la gaine et T_e la température électronique. La valeur de λ_D est de l'ordre de $100 \mu m$ pour les plasmas de laboratoire.

Dans la réalité, les plasmas sont confinés dans un espace plus ou moins grand dépendant de la température et de la densité du milieu l'environnant. Ce confinement est essentiel à la survie du plasma puisqu'il empêche les espèces chargées de se recombiner trop rapidement détruisant ainsi l'équilibre nécessaire au maintien du plasma.

³De sorte qu'elle est assez loin des électrons pour qu'ils gardent une énergie cinétique supérieure à l'énergie potentielle qu'elle pourrait leur donner $qV(r) \ll T_e$.

⁴La diminution de la densité électronique peut être vue comme une région légèrement positive autour de la charge.

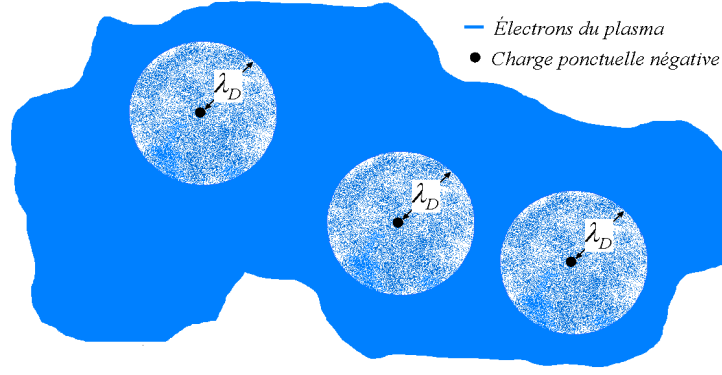


Figure 2.3 – Effet d’écran, la diminution de la densité électronique peut être vue comme une région légèrement positive autour de la charge.

À titre d’exemple considérons le confinement d’un plasma entre deux plaques conductrices à la masse. En considérant que le plasma est neutre, le champ électrique entre les plaques se doit d’être nul. L’absence initiale de champ fera en sorte que les électrons, qui sont plus rapides, se recombineront avant les ions sur les plaques laissant un espace chargé positivement aux extrémités du plasma. Cette couche aura pour effet de blinder le plasma en réduisant la recombinaison des électrons et en accélérant celle des ions.

La différence de mobilité entre les électrons et les ions entraînera la création d’un potentiel flottant V_0 aux bornes de la couche de blindage d’épaisseur s qu’on appellera la gaine (Figure 2.4). Le potentiel créé aura donc comme rôle d’égaliser le flux des particules chargées (électrons et ions) de manière à obtenir un courant net nul sur les plaques conductrices. Dans le cas des ions, celui-ci s’obtient de l’intégration numérique de l’équation de Poisson. Néanmoins, il peut s’estimer analytiquement en faisant les simplifications nécessaires [50]. Dans le cas unidimensionnel, on peut voir que la densité de courant au travers de la gaine s’écrit :

$$J_0 = \frac{4}{9} \epsilon_0 \left(\frac{2e}{m_i} \right)^{1/2} \frac{V_0^{3/2}}{s^2} \quad (2.4)$$

C’est la loi de Child-Langmuir.

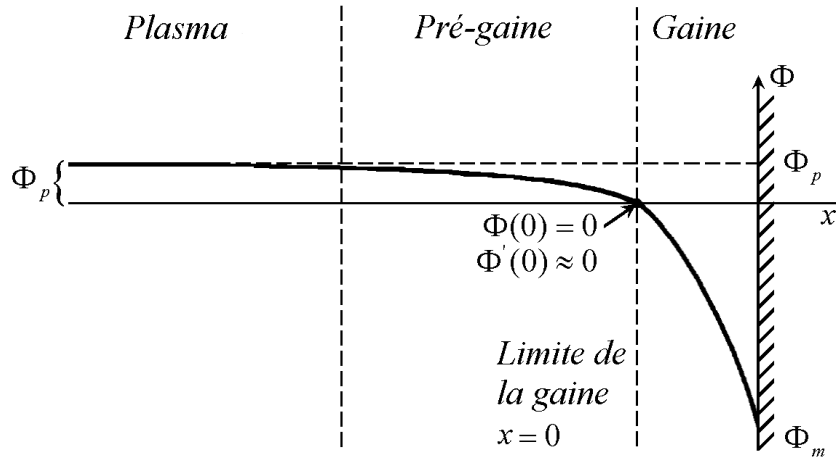


Figure 2.4 – Gaine d'un plasma avec une des plaques conductrices. Φ représente l'énergie potentielle des ions. La pré-gaine est la région où les particules sont accélérées pour satisfaire le critère de Bohm.

En considérant que les ions conservent leur énergie cinétique et qu'il y ait continuité du flux au travers de la gaine (pas d'ionisation ni de recombinaison), il peut être démontré [76] que ceux-ci auront, au moins, une vitesse égale à celle du son lors de leur pénétration dans celle-ci. C'est le critère de Bohm,

$$u_0 \geq \sqrt{\frac{T_e}{m_i}} \equiv u_{son} \quad (2.5)$$

En immersion plasma (voir p. 41), on impose une différence de potentiel aux bornes de la couche de blindage pour implanter les ions du plasma dans la cible. Or, l'épaisseur de la couche est fortement dépendante de la tension appliquée due à la variation spatiale du potentiel. Pour une énergie cinétique minimale des ions à la limite de la gaine (vitesse minimale=vitesse du son), on peut connaître l'épaisseur, s , fonction de la tension appliquée aux bornes de la couche de blindage [50] :

$$s = \frac{\sqrt{2}}{3} \lambda_D \left(\frac{2V_0}{T_e} \right)^{3/4} \quad (2.6)$$

Typiquement, l'épaisseur de la gaine sera approximativement d'une centaine de longueurs de Debye (de l'ordre du cm) pour les plasmas de laboratoire.

2.1.3 Mouvement des particules

Le mouvement des particules chargées en présence d'un champ magnétique peut être traité comme la superposition d'un mouvement hélicoïdal autour des lignes de champ magnétique et d'une dérive lente par rapport à l'axe décrit par celles-ci (figure 2.5).

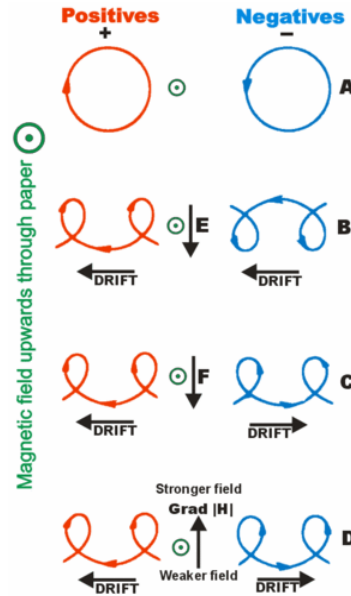


Figure 2.5 – Dérives de particules chargées. Dans un champ magnétique homogène : (A) sans force perturbatrice (B) avec un champ électrique, \vec{E} (C) avec une force indépendante, \vec{F} (ex. la gravité) (D) Dans un champ magnétique inhomogène, $\nabla \vec{B}$.

La figure 2.5 (A) représente le cas le plus simple. C'est à dire le mouvement hélicoïdal seul ou aucune dérive n'est observée. Dans ce cas, \vec{B} est constant et uniforme et \vec{E} est nul. L'utilisation des forces de Lorentz ($\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$) nous permet de décrire le mouvement en le divisant selon deux composantes (l'une perpendiculaire et l'autre parallèle) par rapport aux lignes de champ.

Parallèlement, les particules auront une vitesse constante indépendante de l'intensité du champ et se dirigeront dans sa direction.

Perpendiculairement, les particules adopteront une orbite circulaire de rayon r_L , appelé rayon de Larmor, et de pulsation ω_c , appelée fréquence cyclotron, de façon à générer un champ magnétique qui s'opposera au champ magnétique appliqué. Voici donc leur expression :

$$\omega_c = \frac{qB_0}{m} \quad (2.7)$$

$$r_L = \frac{v_{\perp}}{\omega_c} \quad (2.8)$$

L'application d'un champ mixte (\vec{E} et \vec{B}) et inhomogène aura pour effet d'ajouter des dérives qui varieront en grandeur selon la masse, la charge et la température des espèces du plasma. Un des effets importants apporté par l'inhomogénéité du champ magnétique est le confinement miroir, nous en reparlerons brièvement dans la section dédiée à la source RCE (voir p. 21).

2.2 L'arc électrique

L'arc est une décharge électrique entre deux électrodes dans un gaz ou une vapeur qui possède une chute de tension à la cathode de l'ordre de l'énergie d'ionisation minimale du gaz. L'arc est un type de plasma auto-entretenu par son propre mécanisme d'émission électronique et est caractérisé par une forte densité de courant à la cathode [12, 20].

L'arc électrique se forme dès que la densité de particules chargées entre deux électrodes est suffisante pour faire passer un important courant entre celles-ci. Ceci implique donc la formation d'un plasma inter-électrode. Celui-ci, peut être obtenu de plusieurs façons (par contact, par haute fréquence, par tir laser ou par claquage DC pour ne nommer que celles-ci). Dès que l'arc est initié, l'émission d'électrons en provenance de la cathode doit être suffisante pour que le plasma puisse « supporter » l'arc.

Dans plusieurs applications, l'arc n'est pas souhaitable. C'est le cas, entre autre, pour la coupure de courant dans les lignes de transport (disjoncteurs) et en fusion thermonucléaire dans les tokamaks. Néanmoins, il peut être utile sinon nécessaire dans d'autres systèmes comme les torches à plasma et les dispositifs de traitement de surface par pulvérisation cathodique.

Les pages qui suivent nous permettront de décrire brièvement la structure de l'arc, son mécanisme d'émission électronique, ainsi que les facteurs responsables de l'érosion cathodique ; principal intérêt du mémoire.

2.2.1 Description et modèle utilisé pour l'arc sous vide

Il existe deux types d'électrodes lorsqu'on parle d'arc électrique. Les cathodes dites "chaudes" faites de matériaux réfractaires comme le tungstène et les cathodes dites "froides" faites de matériau à faible point de fusion comme le cuivre. Ces deux types d'électrodes se différencient dans le mécanisme qu'elles adoptent pour émettre des électrons. Dans le cas des cathodes chaudes, l'émission principale est bien connue et porte le nom d'émission thermoïonique [44]. Pour ce qui est des cathodes froides, on parle d'une émission plus complexe appelée thermo-champ (T-F) faisant intervenir un mélange d'émission à effet de champ et d'émission thermoïonique [23, 62].

L'avantage des cathodes froides réside dans le fait qu'elles sont capables d'émettre de fortes densités de courant comparativement aux cathodes chaudes. Cependant, cette forte densité de courant, combinée avec le faible point de fusion des cathodes est responsable d'une forte érosion de l'électrode lors du passage de l'arc. Cette érosion, qui est due à l'expulsion de matière sous forme de vapeurs métalliques et de gouttelettes en fusion, s'exécute par l'apparition de taches brillantes, chaudes et localisées appelées taches cathodiques. Celles-ci sont en fait les points d'attachement de l'arc à la cathode et se comportent un peu comme de micro volcans en éruption.

La formation et l'aspect de ces sites émissifs est, en majeure partie, fonction de la topographie de la cathode (protubérances et taille du grain) et de la présence d'impuretés (oxydes et autres) à sa surface [15]. La tache cathodique qui sera formée à un endroit précis de l'électrode existera tant que les conditions favorables à l'émission électronique ne seront pas meilleures ailleurs sur la cathode [3]. Lorsque ce sera le cas, un nouveau site prendra le relais du précédent causant l'extinction de celui-ci à plus ou moins brève échéance. Lors du passage de l'arc, la densité de courant émise par les taches est phénoménale et cause littéralement la fusion du matériau. On comprend donc l'avantage à ce que les taches restent le moins de temps possible au même endroit.

Comme on l'a mentionné plus tôt, les impuretés présentes sur la cathode (oxydes et autres) influencent grandement la formation, la taille et l'émission électronique des taches. C'est pourquoi, on peut faire une distinction entre les taches provenant de cathodes contaminées et celles provenant du métal pur [2, 15]. En effet, dans le cas précis d'arcs sous vide, fonctionnant à courant moyen ($< 10^{12} Am^{-2}$) sur des cathodes froides, il existe deux grands types de taches définies par le tableau suivant :

Caractéristiques	Type I	Type II
Surfaces d'occurrence	Contaminées	Propres
Vitesse (m/s)	10 – 1000	1 – 150
Courant par tâche (A)	< 10	5 – 50
Tension d'arc (V)	15	20
Durée de vie (μs)	$< 0,01$	$< 0,1$
Taille des cratères (μm)	≤ 1	3 – 10
Taux d'érosion ($\mu g/C$)	< 10	10 – 100

Tableau 2.1 – Caractéristiques des types de taches cathodique sous vide.

De ces types de taches, c'est le premier qui se présente sur les électrodes produites par IISP puisque celles-ci ajoutent des impuretés au métal (oxydes).

Le modèle utilisé pour décrire la structure de l'arc [24, 25] est présenté à la figure 2.6.

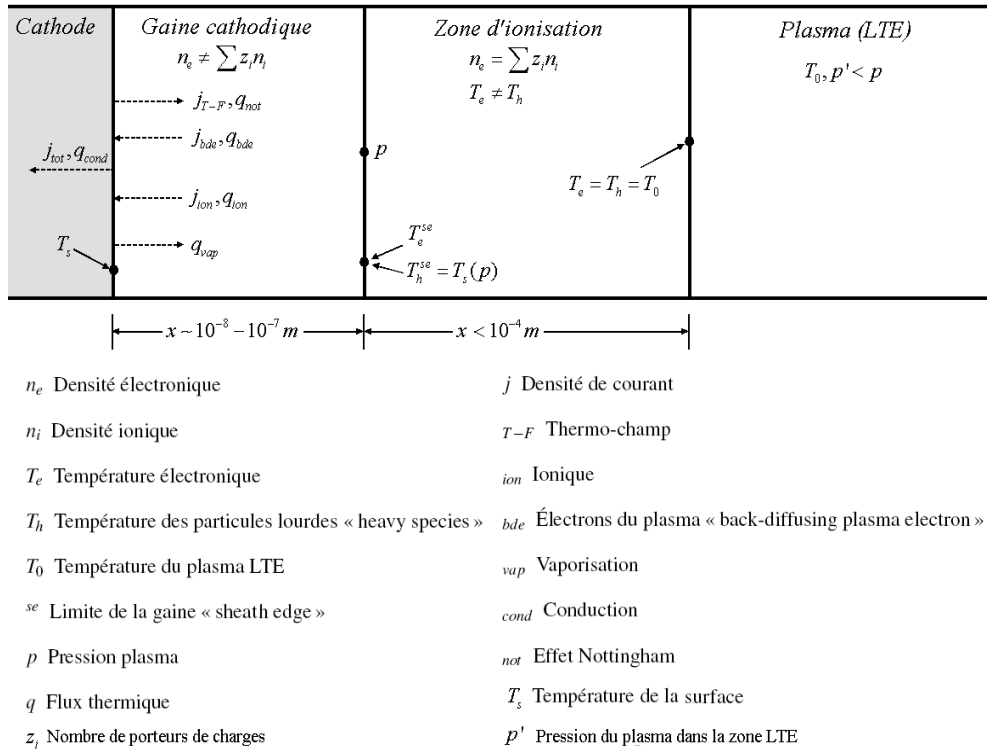


Figure 2.6 – Modèle utilisé pour décrire la structure de l'arc sous vide.

Selon cette figure, l'espace inter-électrode se sépare en trois zones principales.

- La gaine cathodique (non-collisionnelle)
- La zone d'ionisation
- Le plasma inter-électrodes en équilibre thermodynamique (LTE)

Dans la première zone, on observe la majeure partie de la chute de potentiel V_c entre celui du plasma LTE et de la cathode. Cette chute est due à la présence de trois porteurs de charges. Les ions, générés par l'évaporation du métal ⁵ et accélérés vers la cathode ; les électrons émis de la cathode et les électrons provenant du plasma dont seule une faible partie parviendra à atteindre la cathode ($\approx \exp(-eV_c/kT_e^{se})$).

⁵Dans notre cas, à basse pression, les ions sont créés à partir des vapeurs métalliques de la cathode. À haute pression, les ions sont majoritairement créés à partir des atomes du gaz inter-électrode.

La deuxième zone est le lieu où se créent les ions qui bombarderont la surface. Caractérisé par un plasma à deux températures, le plasma de cette zone est quasiment neutre et à l'équilibre. Dans cette zone, les électrons fraîchement émis de la cathode, auront une énergie suffisante pour ioniser les vapeurs émises par celle-ci.

Finalement, la troisième zone est constituée du plasma d'arc. Celui-ci est neutre et à l'équilibre thermodynamique.

Le modèle dans son ensemble peut s'expliquer simplement par deux équations de conservation : une pour le transport du courant et l'autre pour le flux thermique :

$$j_{tot} = j_{ion} + j_{bde} + j_{TF} \quad (2.9)$$

$$q_{cond} + q_{vap} = q_{ion} + q_{bde} + q_{not} \quad (2.10)$$

Le bombardement causé par les ions et les électrons provenant du plasma amèneront un flux thermique important à la cathode. L'importante densité de charges près de celle-ci donnera lieu à un champ électrique intense dans cette zone de faible épaisseur. Ces deux effets combinés favoriseront l'émission T-F. Il est à noter que l'auto-entretien de l'arc est maintenu tant que l'apport thermique à la surface de la cathode compense les pertes produites par l'évaporation, la conduction et l'émission électronique (effet Nottingham [70]).

Selon ce modèle, il est nécessaire d'avoir une forte pression de vapeurs métalliques (donc d'érosion) pour la formation d'un arc en mode T-F puisque ce sont les ions qui favoriseront l'émission d'électrons (bombardement et création du champ).

2.2.2 Émission thermo-champ (T-F)

Le mode d'émission en vigueur pour les cathodes froides est l'émission thermo-champ (T-F). Combinant l'émission thermoïonique et l'émission par effet de champ, celle-ci permet d'expliquer la forte émission d'électrons quittant la cathode.

Comme on le sait, les électrons sont piégés dans le métal par un mur de potentiel. En terme d'énergie, on parlera du travail d'extraction (ϕ), défini comme étant l'énergie nécessaire pour faire passer un électron du niveau de Fermi au niveau du vide et ainsi s'échapper de l'attraction des atomes de la cathode.

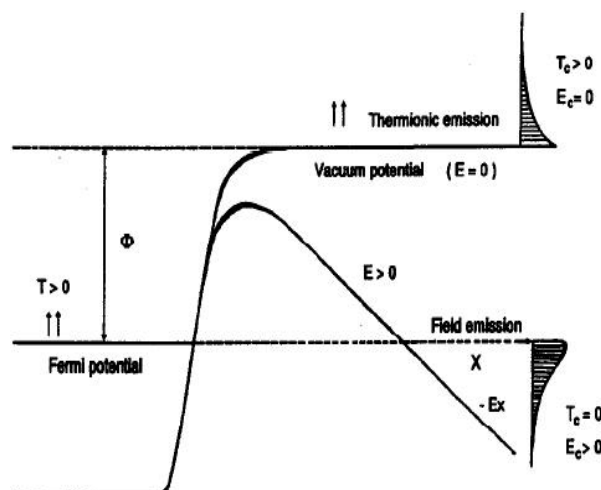


Figure 2.7 – L'émission T-F résulte de la combinaison de deux types d'émissions électroniques. Sur le graphique on observe l'émission thermoïonique « pure » ($E = 0$, $T > 0$) et l'émission par effet de champ « pure » ($E > 0$, $T = 0$) produit des électrons plus énergétiques que l'émission thermoïonique.

Pour modéliser l'émission électronique, on doit tenir compte de l'effet combiné du transfert thermique et du champ électrique intense vu par la surface de la cathode. En effet, la présence d'une forte densité d'ions positifs dans la première zone donne lieu à la présence d'un fort champ électrique (de l'ordre de 10^9 Vm^{-1}). Par effet de champ, le mur de potentiel aura donc tendance à s'abaisser et à s'amincir permettant aux électrons de s'échapper par effet tunnel indépendamment de la température de l'électrode. Les électrons émis par effet tunnel auront donc une énergie cinétique suffisante pour ioniser les vapeurs émises par le bombardement ionique. D'un autre côté, le bombardement des ions fournira un flux

thermique important (fonction du champ électrique élevé). Ceci favorisera l'émission thermoïonique (aidé par l'effet Schottky) et permettra l'émission supplémentaire d'électrons.

Les équations régissant l'émission T-F sont relativement complexes et débordent du cadre du mémoire [62]. Cependant, une approximation numérique de celles-ci [15] nous permet d'explicitier le rôle du travail d'extraction sur la production d'électrons et de comparer les différents modes d'émission électroniques entre eux. Voici les résultats obtenus :

ϕ (eV)	j_T	j_F	j_{T-F}	$j_F/(j_F + j_T)$
3,0	0.0287	3.3413	36.8493	0,99
3,5	0.0090	0.3912	10.2536	0,98
4,0	0.0028	0.0415	2.8581	0,94
4,5	0.0009	0.0040	0.7971	0,82
5,0	0.0003	0.0003	0.2188	0,50

Tableau 2.2 – Approximation de la densité de courant ($1 \times 10^{12} Am^{-2}$) pour l'émission thermoïonique j_T ($E = 0, T = 5 \times 10^3 K$), à effet de champ j_F ($T = 0, E = 5 \times 10^9 Vm^{-1}$) et émission T-F, j_{T-F} ($E = 5 \times 10^9 Vm^{-1}, T = 5 \times 10^3 K$) pour différentes valeurs du travail d'extraction.

Comme on le remarque, une diminution du travail d'extraction favorise l'émission électronique pour tous les types d'émission. On remarque aussi que l'émission par effet de champ perd de son importance comparativement à l'émission thermoïonique lorsque le travail d'extraction augmente. Dans tous les cas, l'émission T-F est de beaucoup plus importante que l'effet combiné des deux autres modes « purs ». Pour le travail d'extraction typique du cuivre ($\phi \approx 4,4 eV$), celle-ci est plus de 160 fois plus importante que l'émission thermoïonique et par effet de champ combiné. Finalement, mentionnons que le potentiel d'arc dépend linéairement du courant d'arc pour le cuivre [15]. Ainsi, une diminution du travail d'extraction diminuerait le potentiel normalement nécessaire pour un courant donné.

2.2.3 Érosion cathodique sous vide

Comme mentionné précédemment, l'érosion cathodique diminue considérablement la durée de vie des électrodes dans les systèmes à arcs et peut causer la pollution du plasma

dans les machines à fusion. Celle-ci se manifeste par l'évaporation, la pulvérisation et l'émission de gouttelettes en provenance du matériau de cathode. Celle-ci dépend de plusieurs facteurs comme :

1. Le courant d'arc et sa durée
2. La température de la cathode
3. La présence d'un champ magnétique externe
4. Le matériau de la cathode

Dans notre cas, c'est le quatrième point que nous cherchons à optimiser pour diminuer l'érosion. D'abord en favorisant l'émission électronique (nécessitant une tension d'arc moindre et donc un bombardement moins énergétique) et deuxièmement en diminuant le temps de résidence des taches cathodiques.

L'émission électronique est favorisée lorsque le travail d'extraction diminue ; ce qui est le cas lorsque la cathode est oxydée. De plus, la présence de microprotubérances augmente le champ électrique local [30] et favorise l'allumage de nouvelles taches diminuant donc le temps de résidence de celles-ci [91].

La production de nanoprécipités d'oxyde pourrait donc diminuer l'érosion de la cathode. De plus, en traitant l'électrode sur une certaine profondeur, celle-ci pourrait résister une plus longue période de temps à l'érosion causée par un arc sous vide.

2.3 La source RCE

La source RCE (Résonance Cyclotronique Électronique) est une source produisant des plasmas de hautes densités et fonctionnant à basse pression [88]. Généralement, la densité ionique de celle-ci se contrôle par la puissance micro-ondes absorbée et la pression du gaz utilisé (à haute pression, les collisions détruisent l'orbite des particules). En plus d'être fréquemment utilisée en traitement plasma [5, 6], celle-ci est une bonne candidate pour la propulsion d'engins spatiaux du futur [32].

2.3.1 La RCE

On sait que lorsqu'une charge est mise en présence d'un champ magnétique B_0 , celle-ci adopte une orbite circulaire perpendiculaire aux lignes de champ. Cette orbite possède le rayon de Larmor (équation 2.8) et s'effectue au rythme de la fréquence cyclotron $f_c = \omega_c/2\pi$ (équation 2.7). Or en appliquant un champ électrique oscillant à cette fréquence, il est possible de transférer une partie de l'énergie du champ à la charge en question. Plus précisément si le champ possède une composante polarisée circulairement droite par rapport aux lignes de champ magnétique (figure 2.8). Dans ce cas, la charge voit un champ électrique constant et accélère continuellement en augmentant le rayon de son orbite.

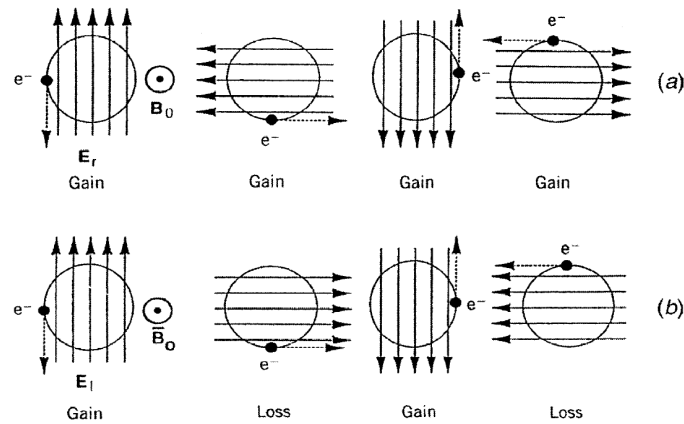


Figure 2.8 – Idée de la résonance cyclotronique dans le cas de l'électron a) Gain net d'énergie avec une polarisation droite b) Bilan énergétique nul avec une polarisation circulaire gauche.

Dans la pratique, un champ polarisé linéairement fait le travail puisqu'on peut toujours décomposer celui-ci par ses composantes circulaires, c'est à dire gauche et droite. Ce sont surtout les électrons qui absorberont l'énergie du champ électrique dû à leur faible masse. C'est pourquoi on parle de Résonance Cyclotronique Électronique (RCE).

Comme le champ magnétique est appelé à changer spatialement dans une source, la RCE ne se produit qu'à un ou des endroits précis de celle-ci. Les électrons, lorsqu'ils entrent dans ces endroits résonants voient leur orbite augmenter (et donc v_{\perp}) rapidement de sorte que lorsqu'ils en sortent ils acquièrent une certaine quantité d'énergie fonction du temps qu'ils ont passé dans la zone. Typiquement, la zone de résonance possède une longueur effective d'environ $\Delta z_{res} \approx 0,5 \text{ cm}$ [50].

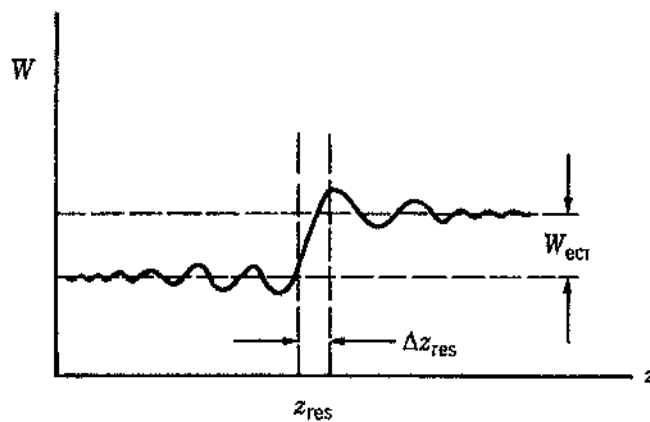


Figure 2.9 – Augmentation de l'énergie pour une passe dans la zone de résonance Δz_{res} . Les oscillations observées sont dues à la non-uniformité du champ magnétique. Pour $\omega_c \neq \omega$, l'électron voit son énergie varier à la différence de fréquence $\omega_c - \omega$.

Une description mathématique simplifiée de la RCE a été faite par F. Marion et peut être consultée pour de plus amples détails [55].

2.3.2 Configuration multi-pôles

Afin d'augmenter la densité et l'uniformité du plasma, on peut utiliser une configuration spéciale du champ magnétique appelée configuration multi-pôles [16, 71]. Celle-ci fonctionnera de la façon suivante (figure 2.10) :

1. Les électrons primaires énergétiques qui ioniseront le gaz sont créés dans les zones de RCE.
2. Ceux-ci, qui sont peu influencés par le potentiel du plasma, pourront aisément le traverser avant d'être confinés en périphérie de la source dans un espace délimité par deux lignes de champ de forme cuspidée [16, 71] créées par les aimants (figure 2.10).
3. Le confinement des électrons chauds se fera principalement par effet miroir jusqu'à ce qu'ils subissent une collision ionisante avec les atomes du gaz injecté.
4. Les ions et électrons du plasma, qui sont moins énergétiques ($< 10 \text{ eV}$ pour les électrons et négligeable pour les ions) auront tendance à diffuser perpendiculairement aux lignes de champ (c'est à dire vers le centre et la paroi de la source) par l'influence des gradients de densité dans le plasma.

Idéalement la pression du gaz dans la source doit être maintenue suffisamment basse afin que le libre parcours moyen des électrons primaires soit supérieur aux dimensions de la chambre ($\approx 2R$).

Le confinement miroir vient de l'invariance du moment magnétique ($\mu_{mag} = \frac{1}{2}mv_{\perp}^2/B_z$) [50]. Comme celui-ci est constant, l'augmentation spatiale du champ B_z induira une augmentation de l'énergie cinétique perpendiculaire des électrons ($\frac{1}{2}mv_{\perp}^2$). Si le vecteur de vitesse de l'électron ne tombe pas dans le « cône de perte », la vitesse parallèle devient nulle à un point donné. À ce point, celui-ci est « réfléchi ». En bref, on peut dire qu'il y a une force opposée au gradient du champ magnétique qui « repousse » les particules et les force à revenir sur leurs pas et à osciller de la sorte jusqu'à ce qu'une collision les ralentisse.

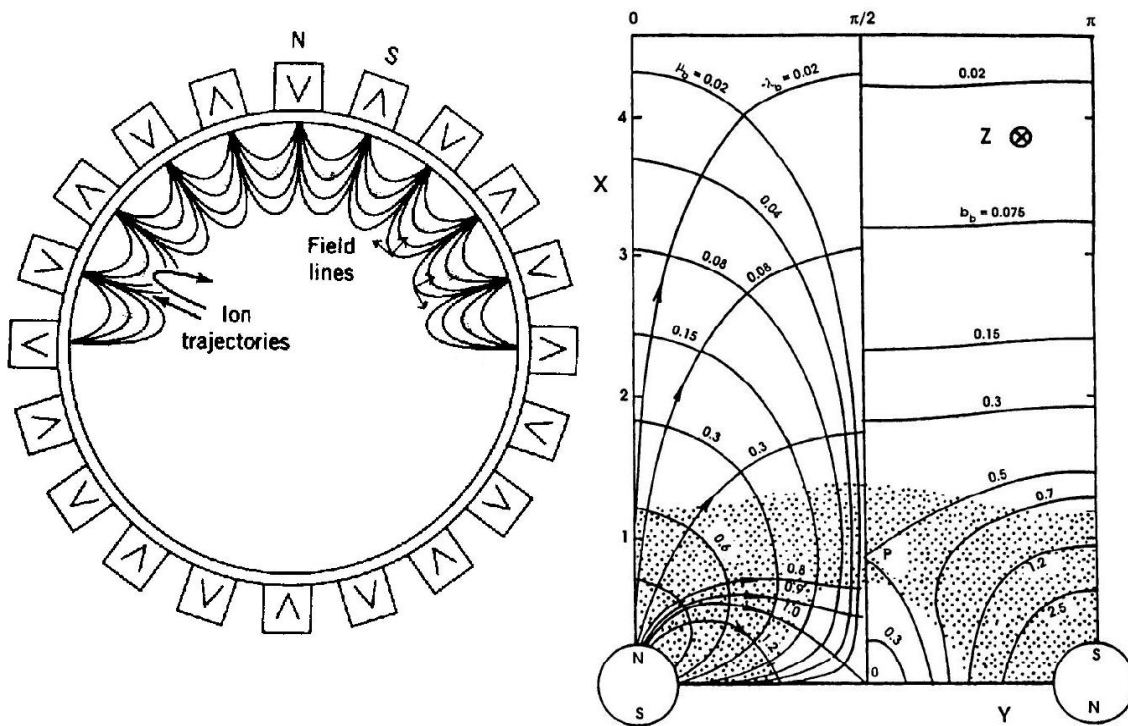


Figure 2.10 – À gauche, configuration multipôle. Les aimants sont placés par alternance nord-sud pour former les lignes de champ cuspidées. À droite, visualisation des paramètres de confinement normalisés [16, 71] : lignes de champ ($\lambda_b = \text{constante}$), potentiel scalaire ($\mu_b = \text{constante}$) et amplitude du champ magnétique ($b_b = \text{constante}$). La région ombragée représente l'espace où les conditions adiabatiques (température constante) sont remplies et le point P , l'endroit entre les aimants où le champ est maximal. Finalement, mentionnons que la recombinaison des électrons primaires sur la paroi de la source peut exister mais seulement aux pôles des aimants.

2.4 Interaction ion-matière

2.4.1 Section efficace et pouvoir d'arrêt (dE/dx)

Lorsque un faisceau d'ions ou de neutres est incident sur un matériau, il y a toujours un dépôt d'énergie à et sous la surface de ce matériau. Il s'agit ici du transfert de l'énergie cinétique de la particule aux atomes du matériau. Ce transfert correspond au freinage de la particule à mesure qu'elle pénètre dans la matière. En traitement de surfaces, il y a deux principaux mécanismes de perte associés à cette pénétration :

1. Excitation et ionisation des atomes du matériau
2. Mise en mouvement des atomes du matériau par collisions nucléaires

Généralement, on qualifie de pertes d'énergie inélastiques (électroniques) l'ensemble des pertes d'énergie dues aux excitations et ionisations des atomes du matériau, puisqu'elles sont le résultat d'une interaction inélastique avec les électrons du matériau. Dans cette situation, l'énergie perdue, la déviation des ions et le désordre apportés dans la matière sont faibles.

Dans le cas du deuxième processus, les pertes d'énergie sont qualifiés d'élastiques (ou nucléaires). Ce processus prend de l'importance à mesure que la vitesse des ions diminue et/ou que le numéro atomique de ceux-ci ou de la cible augmente (figure 2.11). Normalement, les collisions nucléaires sont moins fréquentes que les collisions électroniques, néanmoins, ce sont elles qui sont responsables de la déviation des ions et du désordre dans le matériau cible.

Avec une analogie simpliste, on peut associer les collisions nucléaires aux collisions ayant lieu entre des boules de billard tandis que la collision électronique s'apparente plutôt à la résistance visqueuse de l'eau qui ralentit la chute d'un plongeur.

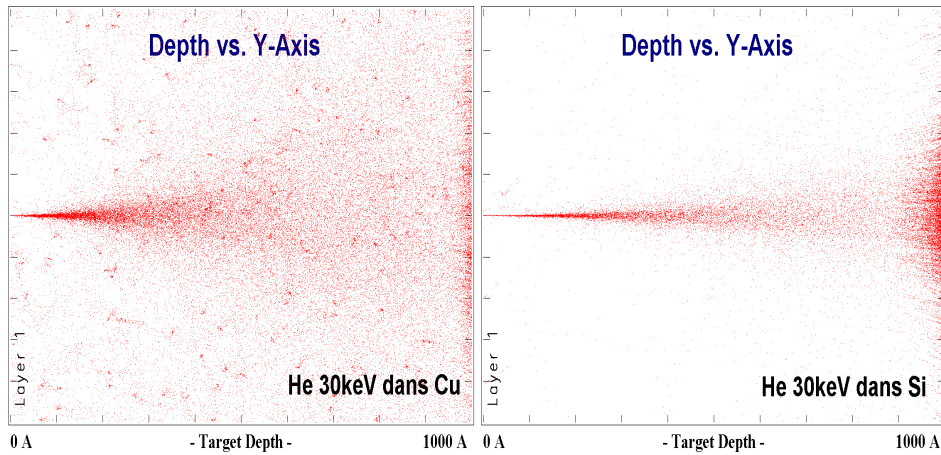


Figure 2.11 – Pouvoir d’arrêt électronique et nucléaire. La section efficace est plus grande pour le Cu ($Z=29$) que pour le Si ($Z=14$). De ce fait, les ions d’He pénètrent moins profondément dans le cuivre. Comme l’énergie diminue plus rapidement dans ce cas, on remarque une plus grande déviation des particules (collisions nucléaires) pour une même profondeur.

Lorsqu’une particule pénètre dans le matériau cible, celle-ci ralentit graduellement dans la matière par une série de collisions successives. Plus le numéro atomique de la cible sera élevé, plus la cible subira de collisions (varie selon Z^2) et plus la particule s’arrêtera rapidement dans le cristal (figure 2.11). Mathématiquement, on définit la perte d’énergie des ions par le pouvoir d’arrêt :

$$\frac{dE}{dx} = -N\sigma \langle T \rangle \quad (2.11)$$

où $\sigma \langle T \rangle$ est la section efficace de l’interaction, $\langle T \rangle$ la perte moyenne d’énergie par collision et N la densité de particules arrêtautes (noyaux, électrons, atomes).

Généralement, on ne cherche pas à déterminer le pouvoir d’arrêt analytiquement puisque la physique des collisions est rarement simple à résoudre. Pour avoir une idée du parcours des ions, du profil en profondeur, des dommages et du taux de pulvérisation dans le matériau cible, on préfère souvent utiliser un code Monte-Carlo. Un des codes les plus utilisés dans ce domaine se nomme *SRIM* (Stopping and Range of Ions in Matter) [99]. Ce code numérique gratuit et très convivial peut nous donner rapidement un estimé des paramètres importants ayant lieu lors d’une implantation.

2.4.2 Diffusion et dommages

L'arrêt des ions dans la matière crée une avalanche de collisions entre l'ion incident et les atomes de la cible amenant le désordre dans le cristal. En effet, l'ion incident possède généralement assez d'énergie pour déplacer quelques atomes du réseau qui peuvent à leur tour, en déplacer d'autres. L'énergie nécessaire au déplacement définitif d'un atome de la cible est appelée énergie de déplacement (E_D). Si un ion incident cède à un atome du réseau une énergie supérieure à E_D ⁶, l'atome quittera sa position pour former une lacune. L'atome ainsi déplacé pourra déplacer d'autres atomes ou encore se placer sur un site interstitiel pour former un défaut de Frenkel (figure 2.12). Si l'ion incident (ou un atome de la cascade) ne possède pas une énergie suffisante, l'atome cible subira une oscillation sur sa position d'équilibre et donnera son énergie à ses voisins sous forme de chaleur (phonons). C'est un pic thermique (Thermal Spike).

Par définition, un pic thermique est une région limitée en volume où la majorité des atomes sont temporairement en mouvement. Dans ce cas, l'énergie déposée $\bar{\theta}_D$, peut amener un chauffage local important de la cible. Si la durée de vie du pic est supérieure à la durée de la cascade ($\approx 10^{-13}s$), la température atteinte peut s'estimer avec l'équation suivante :

$$\bar{\theta}_D = \frac{3}{2}k_B T \quad (2.12)$$

Généralement, la durée de vie du pic augmente et $\bar{\theta}_D$ diminue avec l'énergie des ions [86]. Dans certains cas, la température atteinte est telle qu'un changement de phase local est observable.

Pour s'en convaincre, un calcul simple [86] nous permet de voir qu'une implantation d'oxygène de 5keV dans du cuivre peut produire une température d'environ 8000°C⁷.

L'irradiation du matériau introduit un désordre et une énorme densité de défauts dans le

⁶L'énergie de déplacement dépend en grande partie de la nature, la structure et l'orientation du cristal implanté. Pour le cuivre, $E_{D,moy} \approx 19eV$ [29]).

⁷La durée de vie du pic est de l'ordre de $10^{-12}s$ et l'énergie moyenne d'environ $\bar{\theta}_D = 0,7 eV$.

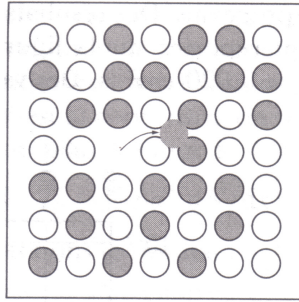


Figure 2.12 – Défaut de Frenkel.

cristal implanté. Cet excès de défauts favorisera généralement la diffusion des atomes dans le volume du matériau cible et permettra aux ions de pénétrer plus profondément dans la matière.

C'est ce qu'on appelle la RED (Radiation Enhancement Diffusion) [79, 87]. Selon la température de la cible, l'effet du bombardement pourra adopter 3 comportements (figure 2.13) :

1. Pour $T \approx T_f$ (Température de fusion), les défauts causés par l'irradiation sont négligeables devant la concentration d'équilibre des lacunes créées par l'effet de la température. De ce fait, la diffusion sera principalement due à l'effet thermique [58].
2. Aux températures intermédiaires le taux de création thermique des lacunes devient inférieur au taux de déplacement atomique créé par l'irradiation ($K_{th} < K_d$). De ce fait, la diffusion devient principalement régi par le taux d'élimination des lacunes dans les dislocations du cristal (k_i). Dans ce cas, la diffusion sera pratiquement indépendante de la température.
3. Lorsque $T \leq 0,25T_f$, le taux de déplacement atomique est de loin supérieur au taux de formation de lacunes par la température. Comme la température est faible, les lacunes sont pratiquement immobiles et en forte concentration. Cet effet favorisera la recombinaison de celles-ci avec les interstitiels.

Dans tous les cas, une augmentation du taux de déplacement atomique (K_d) augmentera la concentration de défauts dans le cristal et induira généralement une augmentation de la diffusion.

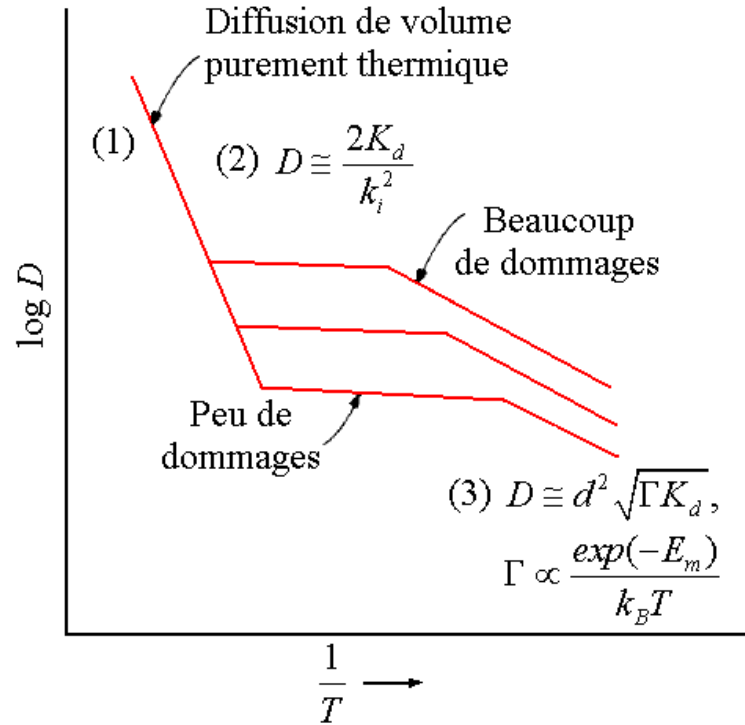


Figure 2.13 – Diffusion dans un métal irradié. (1) $T \approx T_f$, $K_{th} > K_d$ (2) Températures intermédiaires $K_{th} < K_d$ et (3) $T \leq T_f/4$, l'énergie d'activation est due à la migration des lacunes (E_m). Plus les dommages sont élevés, plus la diffusion est importante. d représente la distance inter-atomique.

2.4.3 La pulvérisation (sputtering) et la rétrodiffusion

La pulvérisation est le processus selon lequel les atomes du matériau cible sont enlevés de la surface. Ceci se produit lorsque les ions donnent aux atomes de la cible une énergie supérieure à l'énergie de liaison de la surface (Surface Binding Energy)⁸. Ce processus limite la quantité totale d'atomes retenus lorsqu'on implante une forte dose d'ions (la concentration maximale est proportionnelle à l'inverse du taux de pulvérisation).

Le taux de pulvérisation, qui est égal au nombre d'atomes pulvérisés par ion incident (Y) dépend de plusieurs facteurs :

- Type d'ions utilisés
- Énergie des ions
- Nature du matériau cible
- Angle d'incidence des ions

Des formules empiriques pour estimer Y [29, 56] ont été développées et ont été confrontées avec succès aux valeurs expérimentales. Celles-ci nous permettent donc d'estimer avec une bonne précision la quantité d'atomes enlevés pour les éléments purs lorsque les phénomènes d'érosion chimique sont négligeables. Comme on le remarque sur la figure 2.14, la pulvérisation est surtout importante quand les collisions atomiques sont nombreuses et de relativement grande énergie (≈ 10 keV). De plus, on remarque que la pulvérisation est plus importante avec l'argon que l'oxygène, ceci dû à la section efficace plus grande de ce dernier.

À faible dose, la forme du profil d'implantation s'estime bien par *SRIM* due à la faible pulvérisation. Par contre, c'est différent à forte dose (plus de 10% d'impuretés), où l'on doit tenir compte d'une forte pulvérisation.

⁸Pour le cuivre, l'énergie de liaison à la surface égale 3,52 eV [29]. Celle-ci peut généralement s'estimer de la chaleur de sublimation.

Il nous est possible d'estimer la perte de matière en terme d'épaisseur pulvérisée lorsqu'on connaît le taux de pulvérisation Y , la dose d'ions implantés et la densité atomique ρ_{at} . À ce moment, celle-ci s'écrit :

$$epaisseur[cm] = \frac{Y Dose[cm^{-2}]}{\rho_{at}[cm^{-3}]} \quad (2.13)$$

Quant à la rétrodiffusion, celle-ci se différencie de la pulvérisation du fait que la particule éjectée (généralement sous forme d'atome) est la même que l'ion de départ. Plus exactement, c'est un processus selon lequel l'ion implanté quitte le matériau suite à une série de collisions avec les atomes. La désorption suite à la diffusion de l'ion peut également y jouer un rôle.

La fraction des ions directement réfléchi sous forme d'ion ou de métastable est faible parce qu'en général les ions perdent leur charge initiale dès leur entrée dans le matériau [89]. La figure 2.14 nous permet de constater que la rétrodiffusion diminue avec la masse de l'ion.

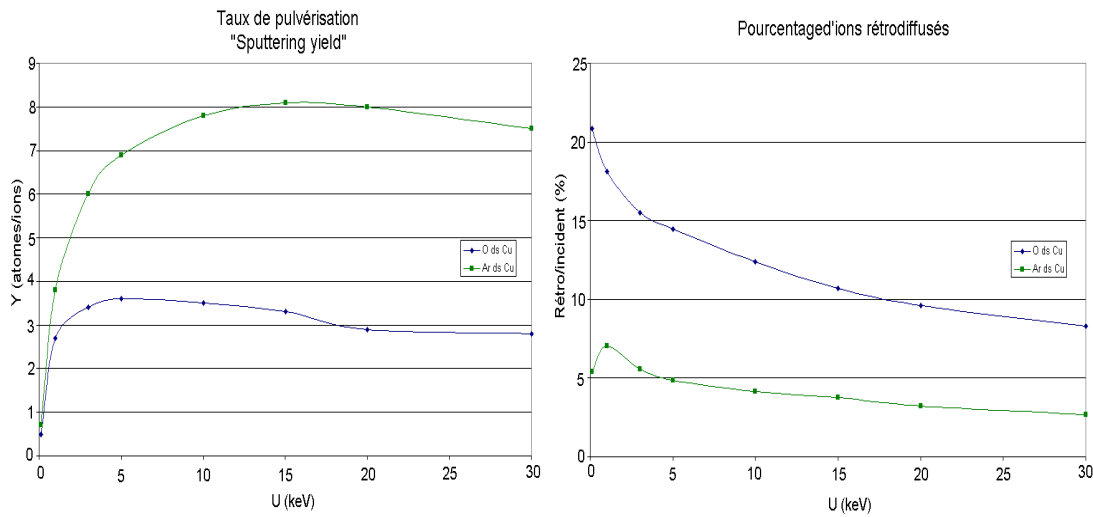


Figure 2.14 – Estimation de la pulvérisation et de la rétrodiffusion de l'oxygène et de l'argon dans le cuivre. On remarque que la pulvérisation est plus forte pour l'argon et que la rétrodiffusion est plus forte pour l'oxygène. Dans cet exemple, la pulvérisation est maximale autour de 10keV .

2.5 L'oxydation du cuivre

La cuprite (Cu_2O) et la ténorite (CuO) sont présentement les principaux oxydes du cuivre d'usage technologique. Ceux-ci sont étudiés pour la conception de cellules solaires [72], d'adhésifs cuivre-polymère [48, 60], de matériaux supraconducteurs (YBaCuO, BSLCO) [8, 94] en catalyse [42] et pour diverses propriétés optiques [1] et thermiques [53].

Différentes techniques peuvent être utilisées pour produire les oxydes de cuivre. Mentionnons entre autres, l'oxydation thermique [68], la pulvérisation réactive [28], l'épitaxie moléculaire [63], l'implantation ionique [64], l'évaporation plasma [82], l'arc cathodique [36], et les méthodes chimiques [97].

Le cuivre est un métal relativement noble (tableau 2.3). Néanmoins, il réagit rapidement pour former une couche d'oxyde lorsqu'il est en présence d'oxygène. La formation de cette couche peut s'expliquer par un processus se faisant en quatre étapes [7, 47] (figure 2.15). En premier lieu, il y a adsorption chimique de l'oxygène à la surface du métal (a). Cette adsorption conduit à la formation, entre l'oxygène et les ions métalliques, de liaisons ioniques. Après une certaine période d'incubation, il y a germination de l'oxyde à la surface du métal (b), puis croissance latérale des germes, ce qui entraîne un recouvrement complet de la surface du métal par un film d'oxyde c). La croissance uniforme de l'oxyde se poursuit ensuite selon une direction perpendiculaire à la surface du métal (d).

Métal	Oxyde	ΔH^0 (kJ/mol O_2)
<i>Au</i>	<i>Au₂O₃</i>	- 2,5
<i>Cu</i>	<i>Cu₂O</i>	- 335
<i>Al</i>	<i>Al₂O₃</i>	-1080

Tableau 2.3 – Enthalpie de formation de différents oxydes à température ambiante. Plus la valeur est négative, plus la réaction est favorisée [7].

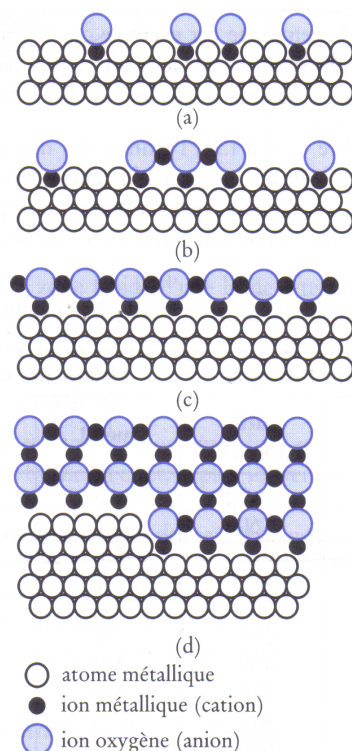


Figure 2.15 – Premières phases d'oxydation métallique.

La cinétique de l'oxydation varie selon plusieurs paramètres dont entre autre :

- La température
- La pression d'oxygène
- L'orientation du crystal
- L'état de la surface (défauts, impuretés, rugosité . . .)
- La nature du métal
- Le temps

Cependant, celle-ci est traitée différemment si elle se fait à température ambiante (couche mince, $T < 100^{\circ}\text{C}$) [17, 34, 69] ou aux moyennes et hautes températures ($T > 100^{\circ}\text{C}$) [98, 101]. Présentement, il n'y a pas de réel consensus concernant un modèle d'oxydation universel pour le cuivre. Le modèle proposé par Cabrera et Mott [17] reste, malgré ses failles [69, 96] la meilleure explication du phénomène.

On peut tirer quelques grandes lignes de leur théorie.

- À faible température et lorsque la couche est mince (début de l'oxydation), le taux de croissance est fortement dépendant du champ électrique créé par la différence des potentiels de contact entre l'oxygène adsorbé et le métal. Cependant, le champ électrique, d'abord intense aux premiers contacts du métal avec l'oxygène, finit par perdre de sa force avec la croissance de la couche donnant lieu à une loi logarithmique.
- Aux températures intermédiaires-hautes où lorsque la couche est relativement épaisse (oxydation prolongée), on assiste généralement à une loi parabolique due à un gradient de concentration des ions entre les interfaces métal-oxyde et oxyde gaz, ce qui favorise un courant de diffusion [33].

L'oxygène est très peu soluble dans le cuivre ($< 0,018at.\%O$ à $500^{\circ}C$) [39], de sorte que son assimilation favorise la précipitation de phases riches en oxygène. Pour des températures supérieures à $60^{\circ}C$, la théorie d'Avrami [95, 96] semble bien décrire la croissance des germes d'oxyde (figure 2.16).

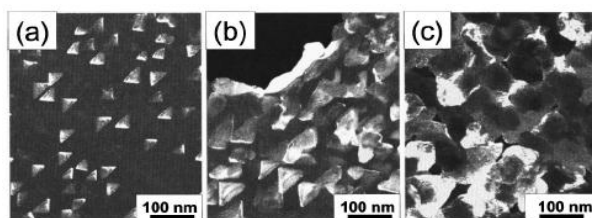


Figure 2.16 – Germination et croissance de précipités de Cu_2O ($350^{\circ}C$, $0,1Torr$). a) 5 minutes b) 15 minutes c) 25 minutes (coalescence) [95].

Les oxydes de cuivre les plus connus sont la cuprite (Cu_2O) et la tenorite (CuO). Néanmoins, la cuprite est instable en dessous de $375^{\circ}C$ [39, 81] (voir figure 2.17), et quelques auteurs ont proposé la présence d'un composé intermédiaire, le Cu_3O_2 [21, 92], pour ces températures.

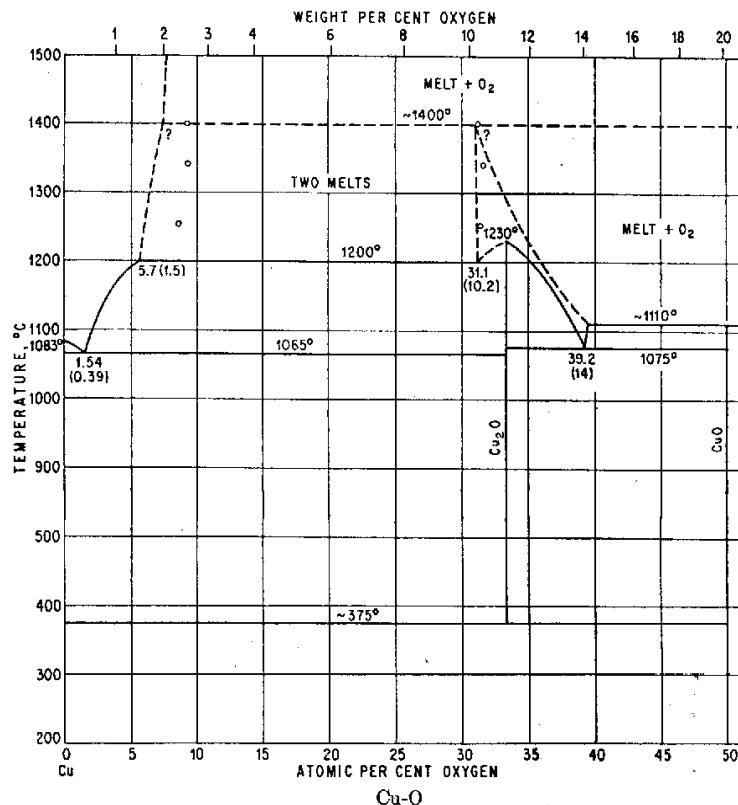


Figure 2.17 – Diagramme de phase du système Cu-O [39].

À cet effet, voici un modèle décrivant l'évolution possible de la stoechiométrie avec la température [21].

À faible température, on observe la formation d'un précurseur non-stoechiométrique (Cu_xO). Ensuite germination et croissance d'îlots de Cu_2O donnant lieu à l'accroissement de la couche d'oxyde. L'adjonction supplémentaire d'oxygène à la cuprite combinée à l'accumulation de défauts formera rapidement le Cu_3O_2 en surface. Finalement, par un processus plus lent, lorsque la température sera supérieure à 200°C, l'aggrégation de lacunes dans le Cu_3O_2 créera des germes de ténorites qui donneront lieu à une couche de CuO à l'interface gaz-oxyde [49]. Entre 400 et 800°C, la seule phase thermodynamiquement stable est la ténorite. La cuprite ne deviendra stable qu'entre 1070°C et 1800°C⁹.

⁹Ne se décompose pas lors de la fusion ($T_f \approx 1230^\circ C$).

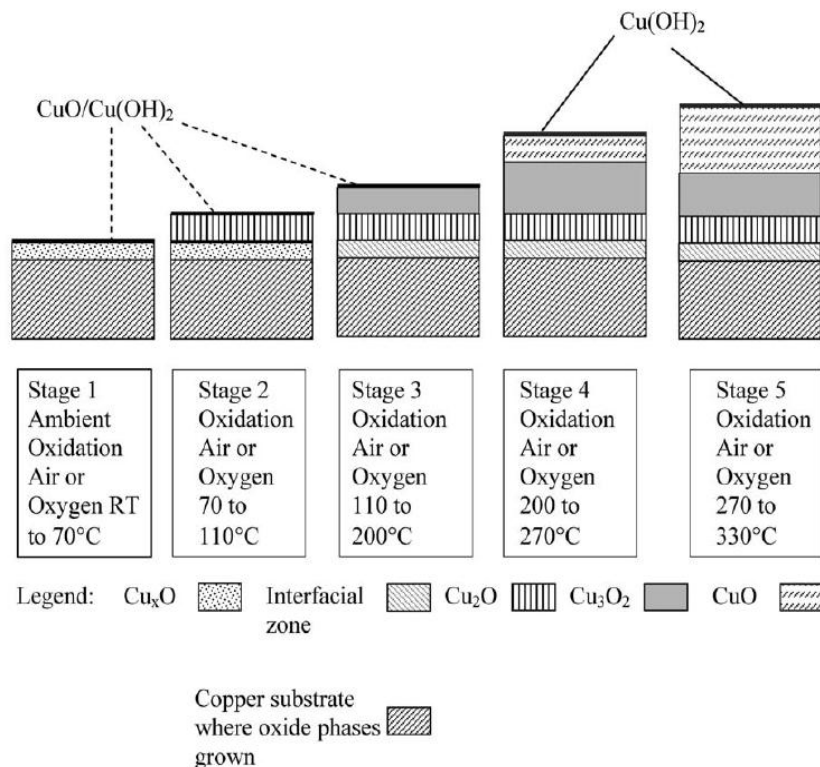


Figure 2.18 – Oxydation du cuivre avec la température. Le modèle s’inspire des mesures prises par Wieder et Czanderna [92] pour différentes températures d’oxydation lorsque la couche formée cessait de croître.

Il est, en principe, possible de déterminer au premier regard la présence de ténorite formé à la surface du cuivre puisqu’elle possède une réflectivité nulle pour toutes les longueurs d’ondes du visible. Dans ce cas, l’échantillon nous apparaît noir [41]. Pour la cuprite, la réflectivité dépend de l’épaisseur de la couche d’oxyde [27, 41]. Celle-ci est minimale aux longueurs d’ondes correspondant au violet pour une fine couche et se déplace vers les longueurs d’ondes plus longues à mesure que la couche s’épaissit.

En résumé, l’oxyde de cuivre est généralement formé de trois types de composés (Cu_2O , Cu_3O_2 et CuO). L’oxyde stable est le CuO lorsque la température est entre 400 et 800°C, lorsqu’elle est entre 1070°C et 1800°C c’est la cuprite.

CHAPITRE 3

EXPÉRIMENTATIONS

3.1 Préparation des échantillons

Dans le cadre du projet, nous avons fabriqué quatre géométries différentes pour nos échantillons de cuivre :

1. Disques d'environ 8mm de diamètre par 2mm d'épaisseur.
2. Barrettes d'environ 50mm de long par 10mm de large et 2 mm d'épaisseur.
3. Tiges de 64mm de diamètre par 300mm de long.
4. Couches minces de 100 à 200nm sur du silicium.

Dans les trois premiers cas, le cuivre utilisé était de pureté standard 99,99%. Dans le cas des couches minces, nous avons utilisé un feuillard de cuivre d'ultra-haute pureté (99,999%).

Le polissage des disques et des barrettes à été fait selon la procédure suggérée par Struers (www.struers.com). C'est-à-dire :

- Nivelage avec papier *SiC* 240
- Pré-polissage à l'aide d'une suspension diamantée $15\mu m$
- Polissage en utilisant une suspension diamantée $6\mu m$
- Polissage avec une suspension diamantée $3\mu m$
- Finition à l'aide d'une suspension colloïdale SiO_2 (OP-S) $0,25\mu m$

Dans le cas des tiges, la géométrie ne se prêtant pas au polissage plan, nous avons seulement fait un polissage grossier sur le tour avec un papier *SiC* 800.

Finalement les couches minces ont été produites par évaporation sur des galettes de silicium (111) sous un vide de base de $5 \times 10^{-6} Torr$.

3.1.1 Nettoyage et décapage

Chaque échantillon introduit dans la chambre à vide a subi un nettoyage préalable à l'isopropanol. Dans le cas des disques et des barrettes, nous avons dû porter une attention particulière afin de bien enlever la colle utilisée lors du polissage. La procédure la plus efficace consistait à utiliser peu de colle de façon à pouvoir en enlever un maximum à froid avant de mettre les échantillons polis dans un bain ultrasonique d'isopropanol chaud.

Une fois la colle dissoute, nous utilisions un deuxième bain d'isopropanol aux ultrasons pour un dernier 10 minutes. Les échantillons étaient ensuite séchés avec un jet d'azote et mis sous vide. Une attention particulière était portée afin de ne pas toucher directement les échantillons puisque le contact des mains nues avec le cuivre pouvait favoriser une oxydation indésirable des échantillons.

Une fois sous vide, nous pouvions, selon le cas, opérer un décapage à l'argon des échantillons pour enlever l'oxyde natif présent à la surface du cuivre [34]. À cet effet, nous avons fait l'estimation du taux de décapage de l'implanteur pour l'argon à 5 *keV* et 100 *Hz* (figure 3.1). L'effet sur la topographie, illustré à la figure 3.2 nous fait voir une diminution marquée de la rugosité de la surface.

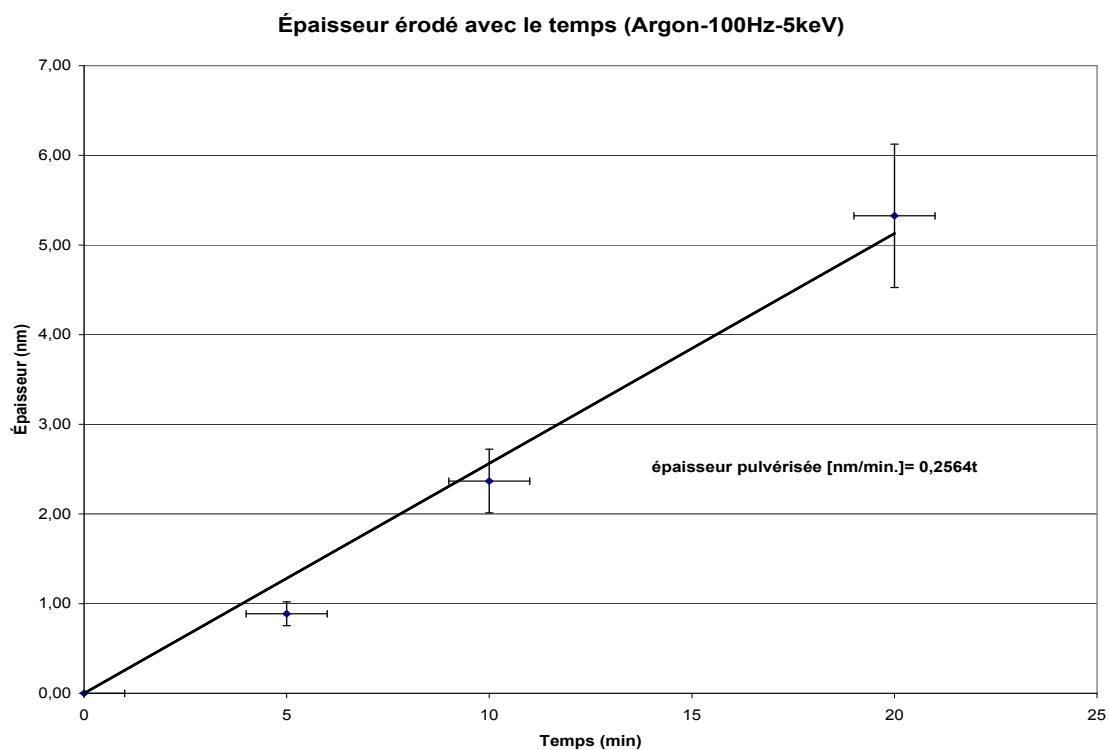


Figure 3.1 – Épaisseur pulvérisée tel que mesuré par RBS sur des couches minces de cuivre.

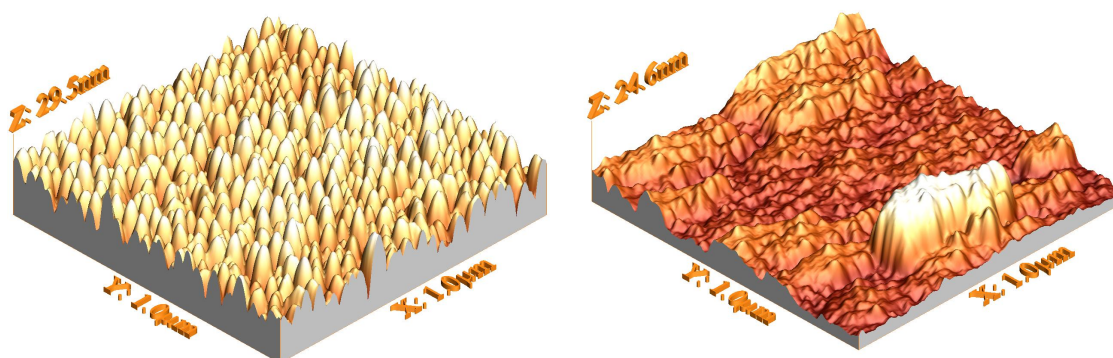


Figure 3.2 – Images AFM d'une couche mince de cuivre avant (a) et après (b) un décapage à l'argon (5 keV-100 Hz-20 minutes). On remarque une nette diminution de la rugosité.

3.2 Modification de la surface

Une surface est, par définition, la frontière entre une phase condensée et une phase gazeuse. Son importance est primordiale en sciences des matériaux puisque celle-ci est le lieu où un matériau dévoile ses principales caractéristiques en interagissant avec le milieu ambiant. La modification des propriétés d'une surface avec un traitement approprié peut donc améliorer grandement les qualités de base de celui-ci ; pensons seulement aux raisons pour lesquelles nous appliquons de la peinture sur nos voitures ou sur nos murs.

Outre l'esthétique et la résistance à la corrosion, on peut améliorer un bon nombre de caractéristiques importantes d'un matériau comme ses propriétés tribologique, optique et de biocompatibilité. De nos jours, plusieurs façons s'offrent à nous afin de modifier une surface. Que ce soit par dépôts en utilisant différents procédés (p.ex. évaporation thermique, pulvérisation magnétron), par réaction chimique, par ablation (p.ex. laser, ionique) ou encore par implantation ionique, l'industrie possède maintenant des outils de plus en plus perfectionnés lui permettant de relever des défis qui, auparavant, aurait été insurmontables.

Dans le contexte du projet de maîtrise, l'implantation ionique semblait être une méthode pratique pour produire les nanoprecipités nécessaires à l'augmentation de l'émissivité électronique du cuivre. Cette technique, qui nous permet de changer la concentration atomique d'un matériau en le bombardant par des ions d'un élément choisi, possède l'avantage d'inclure l'élément étranger directement dans la matrice et ainsi éviter les problèmes d'adhésion que peuvent occasionner les dépôts.

3.2.1 L'IISP de l'INRS-ÉMT

Il y a deux types d'appareillage utilisés en implantation ionique : l'implantation à l'aide d'un faisceau de particules (implantation conventionnelle) et l'implantation par source plasma (IISP). Le premier type d'appareil est bien établi et repose sur une expérience solide. L'IISP, quant à lui, est un procédé plutôt récent [22] et est toujours en développement [19]. Il possède toutefois l'avantage d'être simple, rapide, efficace et économique [90].

Le concept de l'IISP de l'INRS-ÉMT [10] est relativement simple (Figure 3.3). Un plasma est produit à l'aide d'une source RCE (Résonance Cyclotronique Électronique) pulsée. Une fois celui-ci créé, une grille à la masse, de mailles supérieures à la longueur de Debye, permet d'extraire les ions du plasma et de les accélérer via un champ électrique généré par une tension négative (DC) appliquée sur la cible.

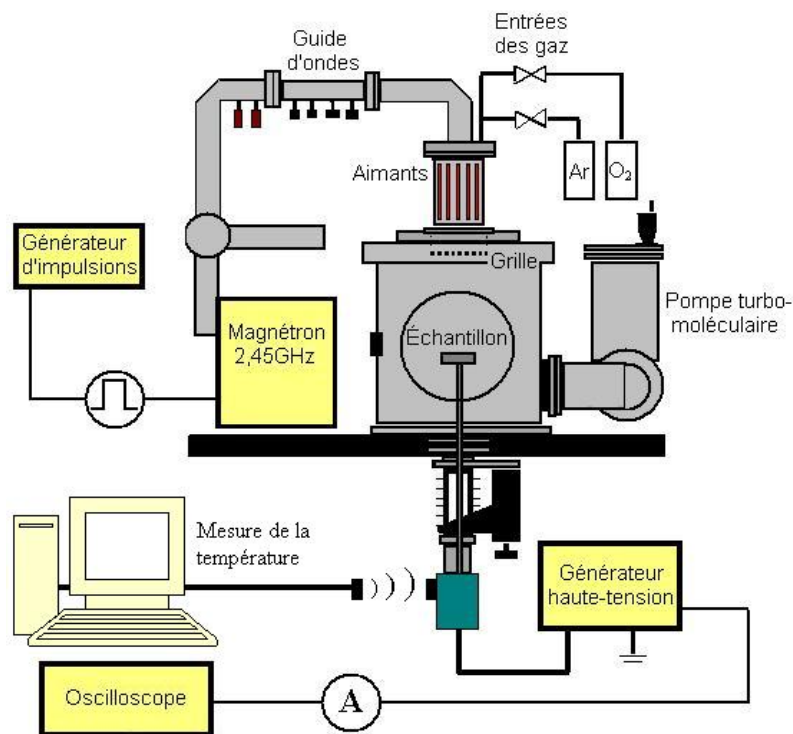


Figure 3.3 – Schéma de l'IISP de l'INRS-ÉMT.

Une des particularité de notre système est le fait que ce soit les micro-ondes qui soient pulsées et non la tension sur l'échantillon comme avec l'implanteur de Conrad [22]. Cette caractéristique a pour effet de :

1. Favoriser une implantation mono-énergétique.
2. Éviter l'expansion de la gaine [51].

Notre système est donc un hybride entre l'implanteur à faisceau d'ions conventionnel et l'implanteur à immersion, puisqu'à proprement parler, la grille isole le plasma de l'échantillon . D'un autre côté, le flux d'ions reste important comme en IISP standard du fait qu'aucune sélection en masse n'est faite lors du parcours de ceux-ci.

Notons que l'implanteur de l'INRS-ÉMT permet de faire varier plusieurs paramètres d'implantation. Entre autre, la polarisation de la cible (donnant l'énergie cinétique des ions), ajustable entre -100 V et -30 kV, le taux de répétition, variable entre 25 et 200 Hz et la durée des impulsions plasma τ . Cette dernière valeur est généralement fixée aux alentours de 100 μs . De plus, mentionnons que des contrôleurs de débit de gaz nous permettent facilement de réaliser la co-implantation de différents éléments sur la cible.

3.2.1.1 Source RCE

La source utilisée pour l'implanteur à immersion fût caractérisée jadis par Sarkissian et al. [80]. Celle-ci est constituée de 16 aimants NdFeB en configuration multi-pôles disposés autour d'un cylindre de 100 *mm* de diamètre par 280 *mm* de longueur. Les micro-ondes de 2,45 *GHZ* qui sont pulsées avec un taux de répétition variant de 25 à 200 *Hz* sont produites à l'aide d'un magnétron de four standard. La puissance par impulsion est estimée à environ 3 *kW* dont seulement une faible partie est absorbée par le plasma (environ 300 *W*). Le temps de confinement est estimé selon le temps de montée du courant sur le porte cible et peut varier entre 3 et 7 μs .

Les principaux facteurs influençant la densité du plasma dans la source sont la pression et la puissance micro-ondes absorbée. Cette dernière, varie elle-même avec la pression mais peut être optimisée en ajustant l'impédance du guide d'ondes. La figure 3.4 illustre différentes mesures prises par spectroscopie (N_2^+/N_2) et sondes de Langmuir à différentes pressions pour l'azote. On remarque sur celle-ci que la densité électronique est maximale à basse pression. En fait, une baisse de la pression diminue la fréquence des collisions, augmente le libre parcours moyen des particules et la durée de vie des électrons primaires.

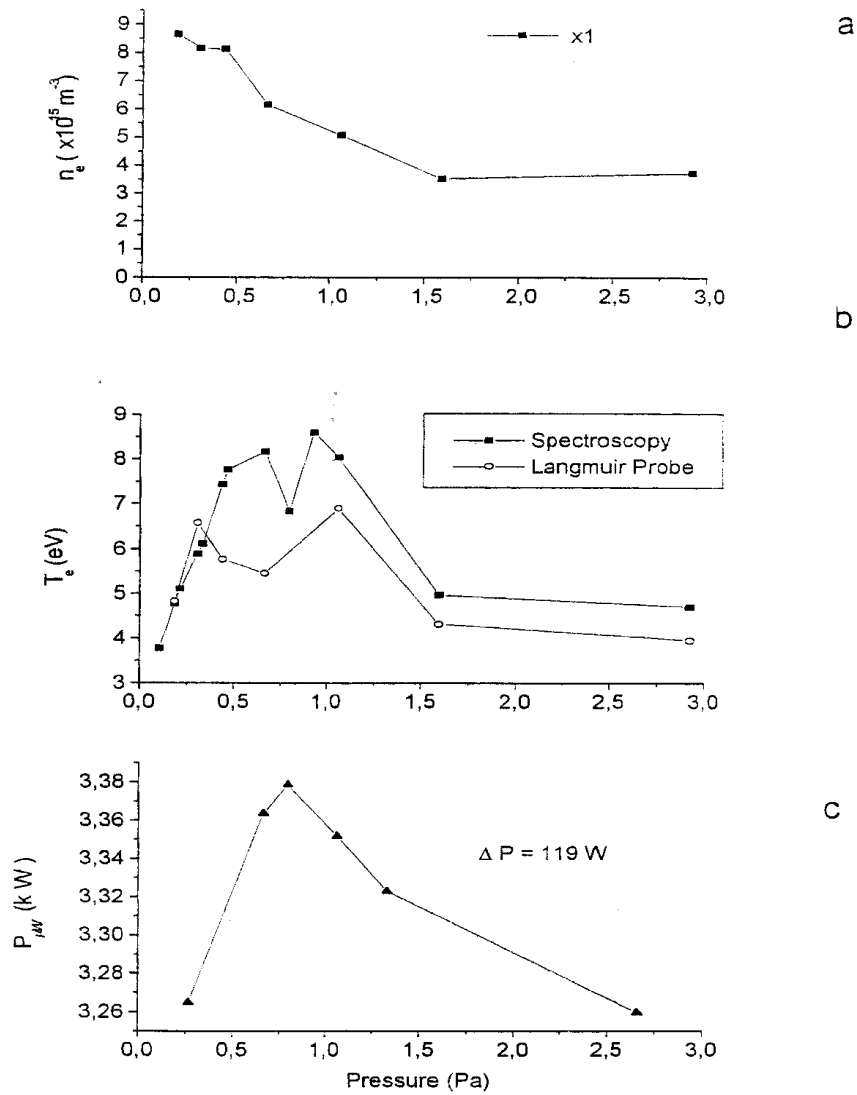


Figure 3.4 – Caractérisation de la source [80] pour l'azote en fonction de la pression dans la source a) Densité électronique b) Température électronique c) Puissance absorbée.

La figure 3.5 illustre la distribution radiale des ions dans la source en fonction de la pression pour l'argon et l'azote. On remarque que la densité ionique est stable sur un rayon d'environ 3cm par rapport au centre de la source.

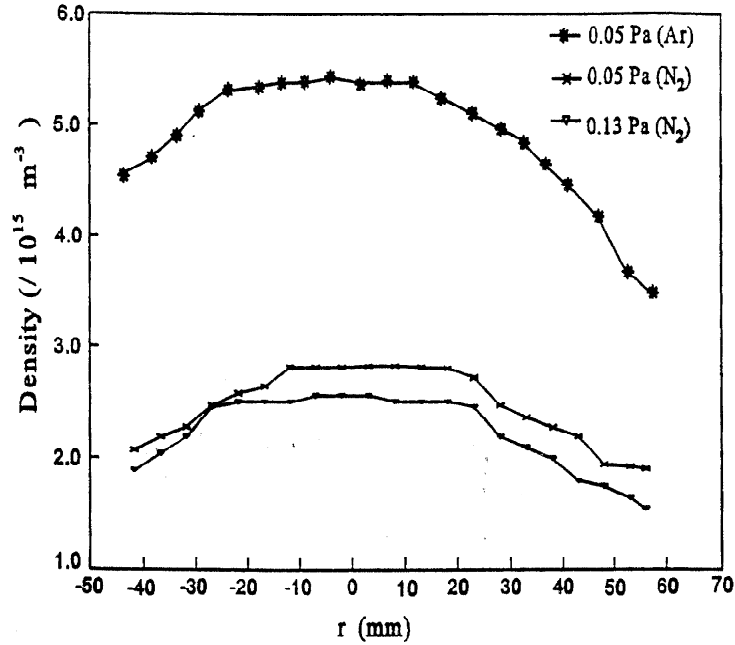


Figure 3.5 – Densité ionique dans la source [80]. La densité ionique de l'azote est moins grande pour des conditions semblables à celle de l'argon compte tenu des pertes associées à la dissociation de l'azote moléculaire.

Dans le cas d'un plasma d'oxygène, plusieurs types d'espèces peuvent coexister dans la source (O^- , O_2 , O_3 , O_2^* , O^+ , O_2^+ ...). Pour l'IISP, ce sont surtout les ions positifs qui sont responsables du traitement donné au matériau cible. Selon leur masse et/ou leur degré d'ionisation, les ions seront implantés à plus ou moins grande profondeur. La concentration relative des ions positifs dans la source dépend fortement de la densité et de la température électronique du plasma. Celle-ci peut s'estimer à l'aide de taux de réactions mesurés expérimentalement [50]. Dans notre cas, nous avons estimé que la majorité des ions implantés étaient à l'état moléculaire et simplement ionisés. Les mesures de doses obtenues par la température nous permettent de croire que la concentration $[O^+]/[O_2^+]$ est de l'ordre de 0,11.

3.2.2 Estimation de la dose

Par définition, la dose est égale au nombre d'atomes implantés par unité de surface. Sa mesure est primordiale puisque celle-ci nous permet d'estimer plusieurs paramètres importants touchant l'interaction des ions avec la matière telle que la distribution des atomes implantés, le taux de pulvérisation et le nombre d'ions rétrodiffusés par le matériau cible.

En principe, pour des ions de masse et de charge connue, il est possible de déterminer avec une grande précision la dose d'ions incidents puisque chaque ion qui pénètre dans le matériau amène un excès de charge correspondant à son degré d'ionisation. Ainsi, la charge totale accumulée par un électromètre nous donne directement la mesure de la dose d'ions incidents (la dose d'ions implantés égale la quantité d'ions incidents moins le nombre d'ions rétrodiffusés). Voici l'équation décrivant la situation :

$$Dose = \frac{N_{at.}}{A_s} = \frac{Q_{ion}}{qA_s} \langle N_a \rangle \quad (3.1)$$

Où $N_{at.}$ est le nombre d'atomes implantés, A_s la surface de l'échantillon exposée au flux d'ions, $Q_{ion} = I_{ion} t_{eff}$ la charge totale accumulée, q la charge par ion et $\langle N_a \rangle$ le nombre moyen d'atomes par ion.

Il est à noter que le temps d'implantation effectif t_{eff} est défini comme étant le temps d'exposition de la cible au faisceau d'ions. Dans certains cas, celui-ci peut être différent de la durée totale de l'expérience t .

3.2.2.1 Électrons secondaires

Malheureusement pour nous, l'estimation de la dose par le courant (ou la charge accumulée) ne se fait pas si facilement. En effet, la perte d'énergie des ions à la surface de la cible donne souvent lieu à une émission particulièrement importante d'électrons secondaires. Comme c'est la charge **ionique** qui nous informe sur la dose, nous devons raffiner l'expression de celle-ci pour tenir compte de la perte de charge électronique.

$$Q_T = (I_{ion} + I_{es}) t_{eff} = (1 + \gamma_{es}) I_{ion} t_{eff} \quad (3.2)$$

Comme le coefficient d'électrons secondaires γ_{es} varie selon plusieurs paramètres [46, 84] il est préférable de diminuer ce facteur pour connaître avec précision le courant ionique. En implantation conventionnelle une méthode relativement simple permet de diminuer considérablement γ_{es} . C'est le supprimeur d'électrons. Comme les ions sont chargés négativement et que la cible est à la masse, il est possible d'utiliser des plaques (ou grilles) conductrices négativement chargées près de l'échantillon afin de retourner à la cible les électrons émis (figure 3.6).

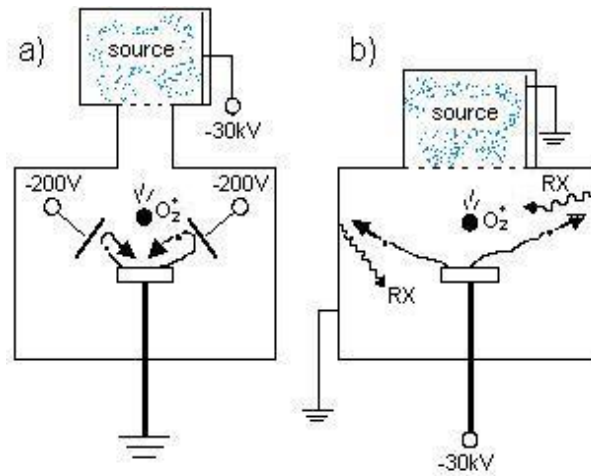


Figure 3.6 – Suppression des électrons secondaires a) configuration conventionnelle avec supprimeur b) configuration IISP

Dans le cas de l'IISP, il est impossible d'utiliser le suppresseur puisque la cible est négativement polarisée (figure 3.6). De plus, la polarisation de la cible accentue la répulsion des électrons ce qui augmente la difficulté à les réfléchir (et produit les rayons-X). Certains chercheurs ont tenté de quantifier la contribution des électrons secondaires à la mesure du courant net sur le porte échantillon dans la configuration IISP. Malgré leurs efforts, il reste difficile de déterminer le coefficient d'électrons secondaires puisque celui-ci dépend, entre autre, de l'oxydation de la surface, mais surtout du matériau cible et de l'énergie des ions. Le tableau 3.1, tiré d'un article de Shamim et al. [84] paru en 1991, nous fait voir l'influence de ces différents paramètres sur le coefficient d'électrons secondaires.

Matériaux	20 keV	30 keV	40 keV
Inox 304	4,4	5,3	5,4
Cuivre	4,1	4,5	4,7
Ti-6Al-4V	4,5	4,6	5,2
Graphite	10,3	11,7	...
Aluminium (oxydé)	14,7	16	15,2
Aluminium (décapé)	11,1	11,8	12,8

Tableau 3.1 – Coefficient d'électrons secondaires γ_{es} avec des ions d'argon pour différents matériaux et energies.

Ainsi, pour un coefficient d'électrons secondaires de 5 électrons/ion, plus de 83% du courant mesuré sur le porte échantillon provient des électrons secondaires. Quelques tentatives ont été faites pour éliminer le coefficient d'électrons secondaires (et les rayons-X) [75, 93] avec un succès relatif. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés aux travaux de Manova et al. [54] pour estimer la dose via la perte d'énergie thermique des ions dans la matière.

3.2.2.2 Estimation de la dose par la température moyenne

Pour contourner le problème des électrons secondaires, nous avons essayé de mesurer la dose via la quantité d'énergie transférée par les ions à la cible. Malgré la panoplie de processus qui entrent en jeu lors de ce transfert, l'énergie apportée par les ions est en grande partie convertie en chaleur et peut donc, en principe, se mesurer avec un système de mesure de la température conçu adéquatement.

À cet effet, voici le montage que nous avons développé et utilisé à l'INRS-ÉMT :

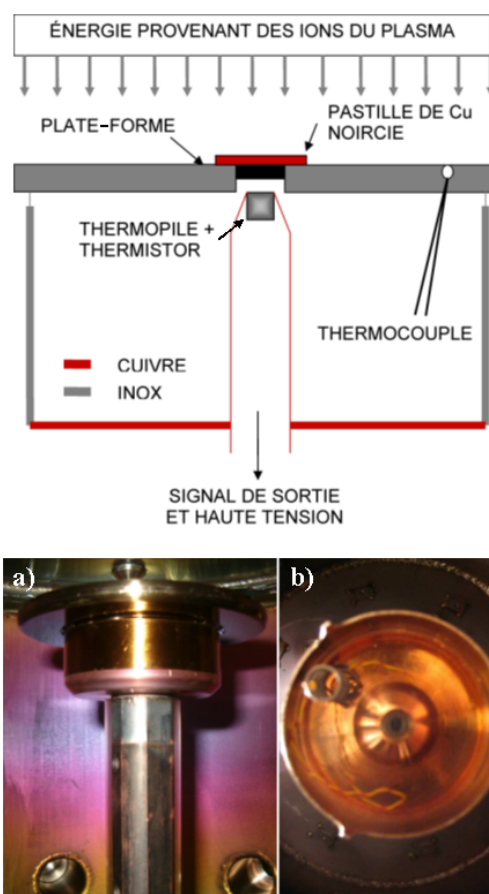


Figure 3.7 – Système de mesure de la température. Trois détecteurs sont utilisés, une thermopile, un thermocouple et un thermistor. a) vue de côté avec la plate-forme d'acier, b) vue de dessus sans la plate-forme d'acier. La thermopile est cachée derrière une fenêtre de germanium transparente aux radiations thermiques.

Notre système de mesure est constitué de trois détecteurs distincts (www.dexterresearch.com) :

- Premièrement, une thermopile 1M, pour déterminer **radiativement** la température de surface de l'échantillon. Elle est placée juste en dessous d'un trou dans la plate-forme. Celui-ci est recouvert d'une mince pastille de cuivre noircie au graphite du côté non exposé au plasma pour augmenter l'émissivité de celle-ci.
- Deuxièmement, un thermistor MT06, qui est un capteur résistif de chaleur placé à la base de la thermopile, nous permet de connaître la température de la jonction froide de celle-ci.
- Finalement, un thermocouple (diamètre 0,127mm) placé dans la plate-forme nous permet d'avoir une idée de la température globale du porte échantillon.

Comme on peut le voir sur la figure 3.7, la plate-forme est faite d'acier pour diminuer la contamination (pulvérisation de la plate-forme) de l'échantillon. Cette plate-forme est reliée au reste du porte échantillon par 3 points de contact encore une fois en acier pour diminuer la conduction ($\approx 25 \text{ W/m}^\circ\text{K}$ [73]) entre la plate-forme et le reste du porte échantillon. Ainsi, la thermopile est mieux protégée de la conduction de chaleur provenant de la plate-forme.

Le reste du porte échantillon est fait de cuivre pour évacuer facilement la chaleur que la thermopile pourrait recevoir par radiation. On remarque de plus que la tige supportant le porte échantillon est noircie et de forme octogonale pour favoriser l'évacuation de chaleur.

Les signaux provenant de ces trois détecteurs sont amplifiés et transmis à l'ordinateur via un convertisseur analogique-digital flottant à haute tension et un système de communication infra-rouge (voir Annexe I). Les données sont ensuite traitées en temps réel avec un programme *LabVIEW*. On peut donc connaître en tout temps la température de l'échantillon et l'estimation de la dose lors de l'implantation.

Un modèle relativement simple nous permet de relier la température à la dose par un bilan thermique. En premier lieu, voici nos hypothèses :

1. On néglige la conduction et la convection
2. On néglige la perte d'énergie due aux électrons secondaires
3. On néglige la perte d'énergie due aux atomes pulvérisés
4. On néglige les ions rétrodiffusés
5. On assume que toutes les surfaces en jeu sont diffuses et grises

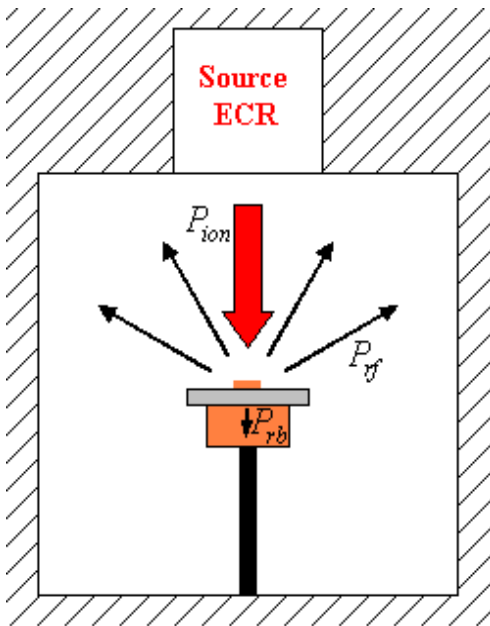


Figure 3.8 – Schéma du transfert thermique pour le modèle. P_{rf} est la puissance radiative échangée entre la surface de la pastille et la chambre à vide, P_{rb} est l'échange radiatif entre le dessous de la pastille et le détecteur et P_{ion} représente l'apport d'énergie des ions.

Concernant (1). La convection est négligeable à faible pression ($\sim 0,3 \text{ mTorr}$). La conduction entre le plate-forme et la pastille l'est tout autant puisque la surface d'échange est faible entre celles-ci (la pastille est déposée sur un trou). D'autre part, la pastille de cuivre a une excellente conductibilité thermique ($\approx 386 \text{ W/m}^\circ\text{K}$ [73]) ce qui fait que les deux faces (exposée et non-exposée) ont sensiblement la même température lors de l'implantation.

Concernant (2). Pour les métaux, l'émission d'électrons par bombardement ionique se fait de deux façons.

1. À faible énergie ($<1 \text{ keV}$) : éjection potentielle.
2. Aux énergies supérieures : éjection cinétique.

Sans entrer dans les détails, l'éjection potentielle est un processus de neutralisation et d'échange de charge qui est indépendant de l'énergie des ions. Dans ce cas, l'énergie moyenne des électrons émis est de l'ordre du travail d'extraction de la cible (quelques eV).

Dans le cas de l'éjection cinétique, le processus d'éjection est plus complexe et dépend de plusieurs facteurs [46], néanmoins, on peut voir que l'énergie des électrons émis reste inférieure à une dizaine d'électrons volts [4].

Comme on l'a mentionné plus tôt, le coefficient d'électrons secondaires varie avec l'énergie des ions pour ce type d'éjection (Tableau 3.1). En imaginant un scénario où les pertes dues aux électrons secondaires seraient maximales ($\gamma_{es}=5$ électrons/ion c'est à dire aux énergie maximales atteignables avec notre système soit environ 30 keV), il est aisé de remarquer que moins de 1% de la puissance incidente quitterait la surface avec les électrons secondaires.

Concernant (3) Comme on le sait, la pulvérisation est importante dans notre cas et peut atteindre un taux (Y) d'environ 4 ions pulvérisés par ion incident (figure 2.14). En utilisant le code *SRIM* nous avons pu constater que l'énergie moyenne des ions pulvérisés était d'environ 60 eV par ion pulvérisé. On peut donc conclure que la fraction d'énergie quittant la surface avec les atomes pulvérisés est de l'ordre du pour cent.

Concernant (4) Typiquement, *SRIM* nous donne une énergie $< 1 \text{ keV}$ pour chaque ion rétrodiffusé avec des ions d'oxygène moléculaires de 5 keV (Le pourcentage d'ions réfléchis augmente lorsqu'on diminue l'énergie des ions incidents dû au fait qu'ils pénètrent moins profondément dans la matière). Dans ce cas, près de 15% des ions sont rétrodiffusés (figure 2.14) . Ce qui donne une perte nette de 150 eV par ion incident soit environ 3% de la puissance incidente.

Concernant (5) : Pour simplifier le calcul, on estime que l'émissivité des surface en jeu est indépendante de :

- la longueur d'onde dans la plage de détection de la thermopile.
- l'angle d'émission des radiations

En somme, nous considérons seulement les transferts thermiques radiatifs et l'apport d'énergie dus aux ions dans notre modèle. Voici donc la description mathématique du bilan de puissance échangée :

$$P_{ion} = P_{rb} + P_{rf} + \frac{d}{dt}(mc_p T_s) \quad (3.3)$$

Où m et c_p sont respectivement la masse et la chaleur spécifique de la pastille et où T_s exprime la température de la surface de la pastille.

La radiation émise par la face noircie de la pastille de cuivre et interceptée par la thermopile est la suivante :

$$P_{rb} = \frac{\sigma(T_s^4 - T_d^4)}{\frac{1-\varepsilon_b}{\varepsilon_b A_s} + \frac{1}{F_{sd} A_s} + \frac{1-\varepsilon_d}{\varepsilon_d A_d}} \quad (3.4)$$

Où σ est la constante de Stefan-Boltzman, ε_b et ε_d sont les émissivités de la surface de cuivre noircie (0,8) et du détecteur (0,8), A_s et A_d l'aire de la pastille ($0,2025\pi \text{ cm}^2$) et l'aire du détecteur ($0,0025\pi \text{ cm}^2$), T_s et T_d la température de la pastille et du détecteur (respectivement mesuré par la thermopile et le thermistor).

F_{sd} est un facteur géométrique (représente la fraction de radiations émises par la pastille reçue par le détecteur) définit par [85] :

$$F_{sd} = \frac{r_d^2 + r_s^2 + s_{sd}^2 - \sqrt{(r_d^2 + r_s^2 + s_{sd}^2)^2 - 4r_s^2 r_d^2}}{2r_s^2} \quad (3.5)$$

Où r_s et r_d sont le rayon de la surface et du détecteur et où s_{sd} est la distance surface-détecteur. De la même manière, la face exposée de la pastille, échange son énergie avec le reste de la chambre à vide. Avec ε_f représentant l'émissivité de la face exposée au plasma et T_w , la température de la chambre à vide que l'on considère constante, on obtient :

$$P_{rf} = \frac{\sigma(T_s^4 - T_w^4)}{\frac{1-\varepsilon_f}{\varepsilon_f A_s} + \frac{1}{F_{sw} A_s} + \frac{1-\varepsilon_w}{\varepsilon_w A_w}} \quad (3.6)$$

Comme la surface de la chambre à vide est de beaucoup supérieure à celle de la pastille, $F_{sw} \approx 1$ et donc :

$$P_{rf} \approx A_s \sigma \varepsilon_f (T_s^4 - T_w^4) \quad (3.7)$$

La puissance délivrée par les ions est définie par le nombre d'ions incidents sur la cible par seconde multiplié par l'énergie de chacun d'eux (qeU). Avec n_{ion} représentant le nombre d'ions incidents par impulsion plasma par unité de surface, qe la charge de chacun d'eux, U la tension appliquée sur la cible, A_s la surface de la pastille exposée au faisceau d'ions et f le taux de répétition des impulsions plasma, on obtient :

$$P_{ion} = n_{ion}qeUfA_s \quad (3.8)$$

En substituant les équations 3.4, 3.7 et 3.8 dans l'équation 3.3, on peut isoler le nombre d'ions incidents par impulsion par unité de surface n_{ion} et ainsi obtenir la dose :

$$Dose = \langle N_a \rangle n_{ion}ft \quad (3.9)$$

On note ici que l'on utilise la durée totale de l'expérience t et non le temps effectif $t_{eff} = \tau ft$ où τ représente la durée de l'impulsion plasma. Comme on l'a vu précédemment, les ions d'oxygène sont surtout moléculaires. Il semble raisonnable de dire que $\langle N_a \rangle$ est approximativement égal à 1,9.

Afin de valider notre méthode, nous avons effectué quelques mesures de température lors d'implantations d'oxygène dans le cuivre et l'aluminium pour différentes doses dans différentes conditions (taux de répétition, énergie et temps différents). L'estimation de la dose via la température a ensuite été comparée aux profils de concentration en profondeur obtenus par la spectroscopie des photoélectrons X (XPS) et par spectroscopie de rétrodiffusion rutherford (RBS). Ces deux méthodes de caractérisation seront décrites respectivement aux sections 3.3.1 et 3.3.5. Les résultats obtenus sont présentés aux tableaux 3.2, 3.3 et à la figure 3.9.

Échantillons	U [keV]	f [Hz]	t [min.]	$Dose_{Temp.}$ [$1 \times 10^{17} cm^{-2}$]	$Dose_{RBS}$ [$1 \times 10^{17} cm^{-2}$]	$Erreur\ rel.$ [%]
Cu44	7,5	100	60	1,0	1,0	0
Cu71	10	200	10	0,5	0,5	0
Cu70	10	200	15	0,8	0,7	14
Cu69	10	200	20	1,0	0,8	25
Cu68	10	200	60	2,2	2,0	10
Cu43	15	100	60	1,8	1,7	6
Cu42	15	200	30	1,6	1,7	6
Cu36	30	100	60	2,6	2,5	4

Tableau 3.2 – Validation des mesures de dose par la température sur le cuivre. En gras, les mesures ont été prises avec une mémoire flottante à la haute-tension. Dans ce cas, les données étaient analysées après l'implantation et non en temps réel.

Échantillons	U [keV]	f [Hz]	t [min.]	$Dose_{Temp.}$ [$1 \times 10^{17} cm^{-2}$]	$Dose_{RBS}$ [$1 \times 10^{17} cm^{-2}$]	$Erreur\ rel.$ [%]
Al1	20	50	15	0,7	0,9	29
Al2	20	25	36	0,8	1,0	25
Al3	25	25	40	1,0	1,1	10

Tableau 3.3 – Validation des mesures de dose par la température sur l'aluminium avec la mémoire flottante.

L'erreur relative obtenue est inférieure à 30% dans les deux cas. Les principaux écarts observés sont dus principalement au fait que :

1. L'émissivité de la face de la pastille exposée au plasma change avec le degré d'oxydation.
2. La dose retenue peut varier selon les paramètres d'implantations (rétrodiffusion, désorption et pulvérisation).
3. Le rapport $[O^+]/[O_2^+]$ est inconnu.
4. L'uniformité du traitement varie radialement.
5. Les mesures RBS et XPS ont leur propre incertitude.

Nous croyons que l'erreur principale est attribuable à l'estimation de l'émissivité de la surface de la pastille exposée au plasma (ϵ_f). Comme on le sait, celle-ci change avec l'oxydation, la température, l'épaisseur de la couche et la rugosité de la surface (figure 3.10). Sachant que l'implantation d'oxygène change ces paramètres lors du traitement, il en résulte une incertitude sur l'émissivité. En sous estimant celle-ci, on surestime la température et donc la dose.

L'incertitude sur la concentration d'ions moléculaires a aussi un effet sur l'estimation de la dose (mais pas sur le flux d'ions). Notre modèle évalue à environ 90% la concentration d'ions moléculaires dans le plasma.

Nous avons remarqué que le porte échantillon n'était pas tout à fait centré avec la source d'ions. Comme la mesure de la dose se fait au centre d'un porte échantillon de 5cm de rayon et que la zone d'uniformité est comprise sur un rayon de 3cm par rapport au centre de la source, il est possible que la dose mesurée par RBS et/ou XPS ait été inférieure à la dose mesurée au centre du porte échantillon par le modèle thermique (voir p. 60).

Finalement, nous estimons une erreur d'environ 10% sur la mesure faite par RBS (voir page 71). Cette erreur est due à l'incertitude sur la charge accumulée et au fait que la section efficace varie approximativement avec le carré du numéro atomique (la réaction $\text{Cu}(^4\text{He}, ^4\text{He})\text{Cu}$ est quatre fois plus intense que la réaction $\text{O}(^4\text{He}, ^4\text{He})\text{O}$). D'autre part, le facteur cinématique K (équation 3.18) est plus faible pour l'élément à détecter (O) ce qui fait que le spectre d'énergie dû à l'oxygène est cachée par celui du cuivre. Une erreur similaire s'applique au XPS en raison de l'incertitude sur le taux de décapage.

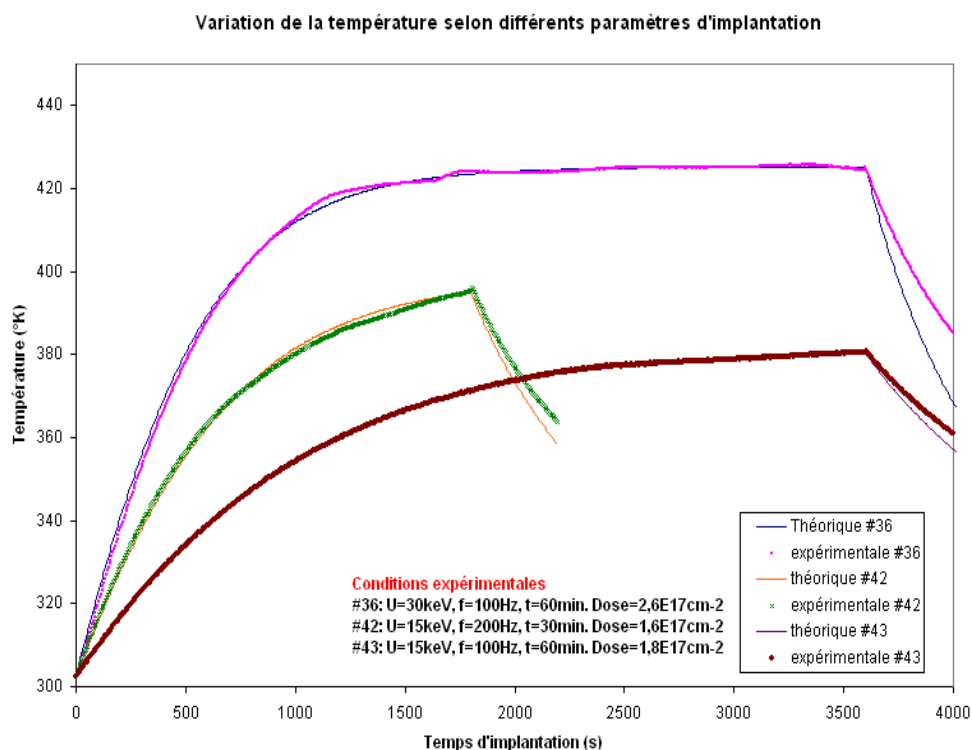


Figure 3.9 – Courbes de température typique pour l'implantation d'oxygène dans le cuivre. La courbe théorique a été obtenue par une méthode de Runge Kutta d'ordre 4 [31] avec ε_f et n_{ion} comme paramètres d'ajustement.

La figure 3.9 a été obtenue en utilisant les données de température en provenance des détecteurs lors d'implantations d'oxygène dans le cuivre. Le post-traitement des données s'est fait avec une méthode de Runge Kutta d'ordre 4 [31] afin de raffiner notre estimation de l'émissivité, du flux d'ions par impulsion et de la dose totale accumulée.

Sur cette figure, on remarque que la température tend vers une valeur d'équilibre. En faisant varier le taux de répétition et l'énergie, nous avons pu voir que plus ces valeurs étaient grandes, plus vite la température d'équilibre était atteinte et plus grande était cette température. Les échantillons #42 et #43 ont une dose accumulée semblable puisque le flux d'ions par impulsion est le même pour une énergie donnée (voir figure 4.7). Comme le taux de répétition de l'échantillon #42 est le double de l'échantillon #43, il a fallu un temps deux fois moindre pour que l'échantillon #42 ait une dose similaire à l'échantillon #43.

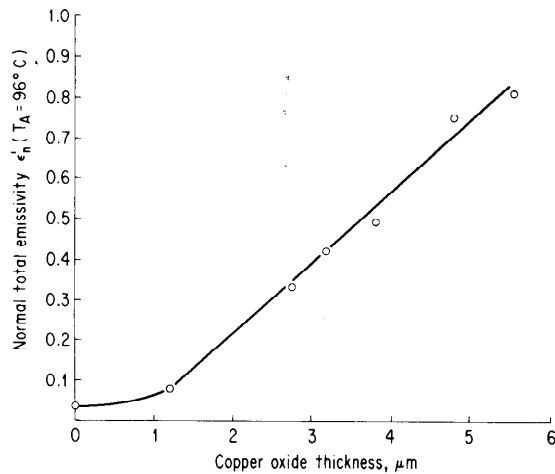
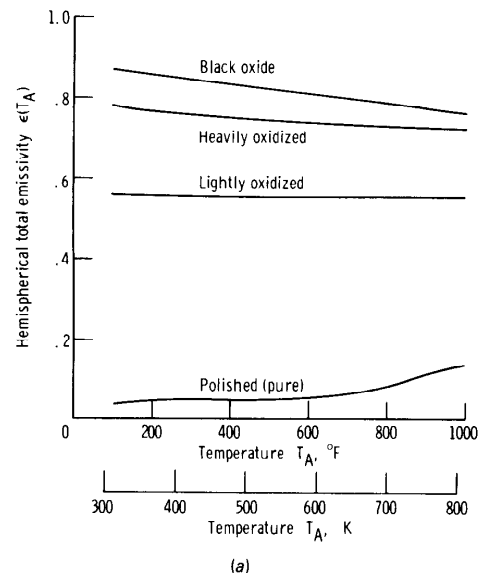


Figure 3.10 – Variation de l'émissivité thermique du cuivre selon différents paramètres [85]

3.2.3 Uniformité du traitement et reproductibilité

Nous avons tenté de caractériser l'uniformité du traitement à l'aide d'une plaque de cuivre placée sur le porte échantillon. Sur la figure 3.11, nous avons constaté un léger décalage du porte échantillon par rapport au centre de la source en observant où se produisait le changement de couleur attribuable à l'implantation.

D'autre part, par des mesures XPS faites en différents endroits sur des barrettes d'aluminium, A.Reguer [74], a pu observer un écart d'environ 30% entre le centre et l'extrémité du porte cible. Ceci est en accord avec le profil ionique radial présenté précédemment à la figure 3.5.

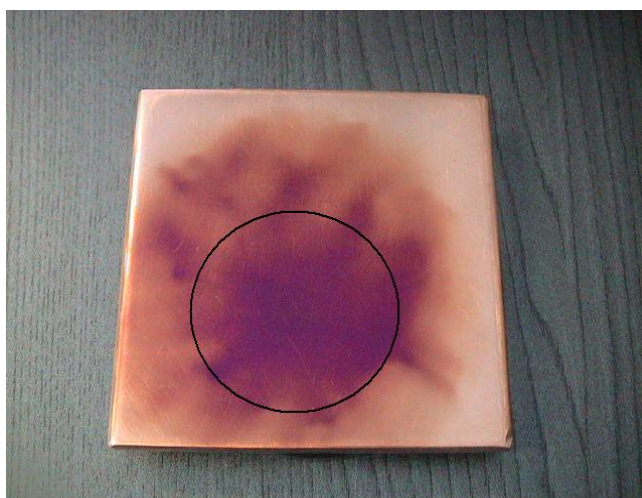


Figure 3.11 – Uniformité du traitement. En se fiant au changement de couleur apporté par l'implantation, on remarque un léger décalage du porte échantillon par rapport au centre de la source. Les dimensions de la plaque sont de $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$.

3.3 Caractérisation

3.3.1 La spectroscopie des photoélectrons X : XPS

La spectroscopie des photoélectrons X (XPS) [40] est une technique de caractérisation utilisée pour connaître la composition et la nature des liens chimiques à la surface d'un matériau. Le principe de la mesure repose sur l'analyse énergétique des électrons émis par l'irradiation de photons (effet photoélectrique), en l'occurrence dans la gamme des rayons X. Sachant que les électrons sont liés aux atomes d'un matériau avec une énergie quantifiée dépendant de la nature et des liens de celui-ci, il est possible de dresser un portrait chimique du matériau étudié en analysant l'énergie des électrons émis (photoélectrons) par effet photoélectrique. Connaissant cette énergie (E_{cin}) et l'énergie des photons excitateurs ($h\nu$), on peut obtenir l'énergie de liaison des électrons spécifiques aux atomes du matériau (E_l) par un bilan énergétique.

$$E_l = h\nu - E_{cin} \quad (3.10)$$

En pratique, on sélectionne les photoélectrons selon leur énergie de façon à pouvoir produire un spectre dont l'intensité des pics correspond au nombre de photoélectrons détectés pour une énergie donnée. Dû aux facteurs expérimentaux (géométrie et détecteur), il est préférable d'utiliser le rapport d'intensité des pics pour connaître la proportion d'un atome ou d'un lien (composé) particulier avec les autres constituants du matériau étudié. Mathématiquement, ce rapport se fait de la manière suivante :

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{A_1}{A_2} \times \frac{F_2 \sigma_2 \lambda_{e,2}}{F_1 \sigma_1 \lambda_{e,1}} \quad (3.11)$$

Où n_1 et n_2 représentent la densité atomique F_1 , F_2 , les fonctions de transmission, σ_1 , σ_2 , les sections efficaces d'émission de photoélectrons et $\lambda_{e,1}$, $\lambda_{e,2}$ les libres parcours moyens des électrons pour les différents atomes [61].

La figure 3.12 montre un schéma expliquant le fonctionnement du XPS.

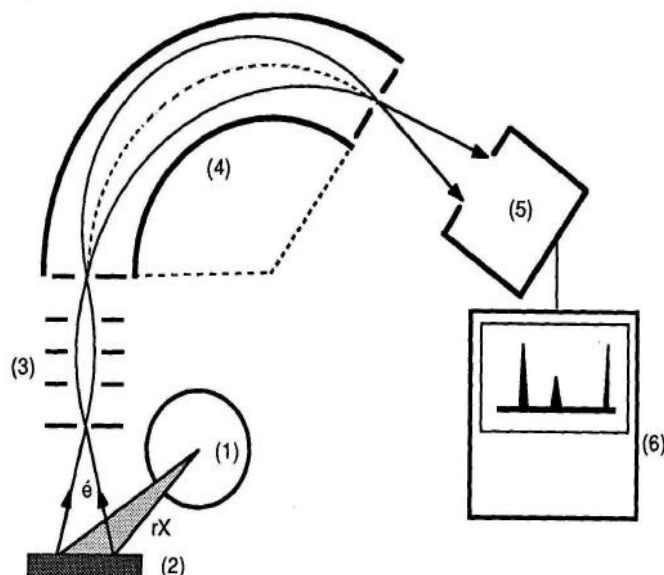


Figure 3.12 – fonctionnement du XPS (1) Source à rayons X ($AlK\alpha$); (2) Échantillon; (3) Système de focalisation électronique; (4) Spectromètre; (5) Détecteur à électrons (channeltron); (6) Système d'acquisition et de traitement des données..

L'échantillon (2), qui est placé sous un ultra haut-vide (UHV) de l'ordre de $10^{-9} Torr$ est irradié par un faisceau de photons X produit par la source (1). Les photoélectrons émis sont focalisés (3) et sélectionnés en énergie par l'analyseur (4), qui est constitué de deux électrodes hémisphériques. La différence de potentiel entre les électrodes définit l'énergie de passage des électrons. Seuls les électrons ayant une énergie cinétique comprise dans une plage centrée sur cette énergie de passage arriveront au détecteur multiplicateur de type channeltron (5). Celui-ci permet d'amplifier le signal par un processus d'avalanche électronique (électrons secondaires) de façon à diminuer le bruit et à avoir suffisamment de comptes pour un temps donné. L'acquisition (6), qui se fait dans un temps donné pour chaque plage d'énergie permet d'obtenir le spectre.

La XPS est une technique d'analyse des premières couches atomiques de la surface. Ceci est dû au fait que la probabilité d'interaction (libre parcours moyen) des électrons avec la matière est beaucoup plus grande que celle des photons. Ainsi, même s'il est possible d'ioniser un atome jusqu'à une profondeur de l'ordre du micromètre, seuls les électrons provenant des premiers nanomètres à la surface du matériau pourront être extraits. Pour avoir un profil en profondeur, il nous faut creuser dans le matériau avant de prendre un spectre. Ceci est généralement fait à l'aide d'un faisceau d'ions. En connaissant le taux de pulvérisation il nous est possible de connaître la profondeur du trou creusé et ainsi réaliser le profil de concentration en profondeur du matériau étudié.

3.3.2 Microscopie électronique à balayage : MEB

Le microscope électronique à balayage (MEB) [9] utilise un faisceau d'électrons très fin pour balayer point par point la surface d'un échantillon. À l'instar du microscope optique dont la résolution est limitée à la longueur d'onde de la lumière, le MEB, nous permet d'obtenir beaucoup mieux dû au fait que la longueur d'onde associée aux électrons dépend de leur quantité de mouvement ($\lambda = h/p$). La figure 3.13 montre un schéma expliquant le fonctionnement du MEB :

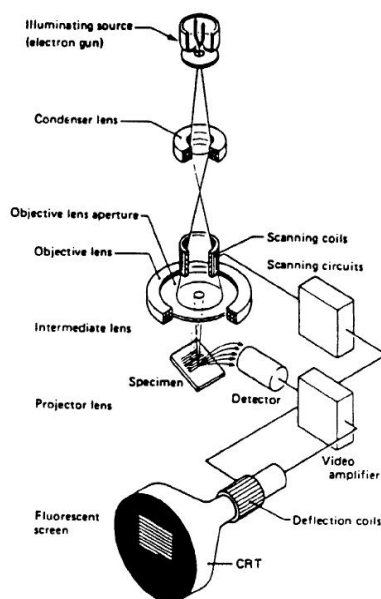


Figure 3.13 – Fonctionnement du MEB.

Un faisceau d'électrons mono-énergétique est accéléré à une tension de quelques keV (entre 5 et 20 selon l'utilisation). Un système de lentilles, de diaphragmes et de bobines déflectrices permettent un balayage en x et y de l'échantillon. Les électrons émis sont ensuite détectés de façon synchrone avec le balayage et projetés sur une caméra digitale.

L'interaction du faisceau d'électrons avec la matière peut donner lieu à plusieurs phénomènes dont les plus intéressants pour nous sont la rétrodiffusion, l'émission secondaire et l'émission de rayons X (figure 3.14).

À faible énergie, ce sont surtout les électrons secondaires qui sont détectés. Ceux-ci sont des électrons provenant de la surface du matériau à analyser (environ les 10 premiers

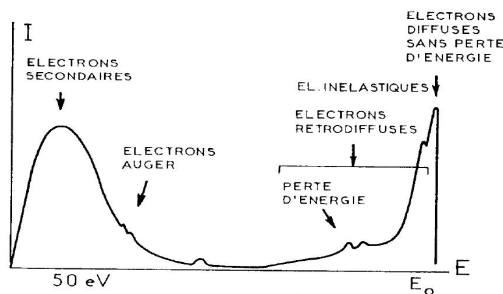


Figure 3.14 – Distribution de l'énergie des électrons émis par un faisceau d'électron sur une surface.

nanomètres). Les électrons secondaires offrent une résolution élevée puisque le faisceau d'électrons primaire est peu dévié par la diffusion dans le matériau. Cependant l'information sur le numéro atomique reste faible puisque l'énergie des électrons secondaires est modifiée par le passage de ceux-ci dans la matière qui comporte en général des impuretés.

À plus haute énergie, nous détectons surtout les électrons rétrodiffusés. Ceux-ci proviennent d'une profondeur plus importante (entre 100 et 200nm) et donc offrent une moins bonne résolution dû au fait qu'ils ont diffusé dans le matériau. Les électrons rétrodiffusés sont très sensibles au numéro atomique de la cible dû à la section efficace qui varie en Z^2 . Ainsi, nous observerons une variation de résolution avec la composition du matériau cible.

Finalement, l'émission de photon-X, nous permet de faire l'analyse chimique d'échantillons puisque l'énergie des photons émise est caractéristique des atomes dont ils sont issus. Cette technique se nomme EDX (Energy Dispersive X-ray Analysis). Son principal inconvénient est sa faible résolution.

Dans notre cas, l'origine du contraste provient de la variation du travail d'extraction entre un semi-conducteur (Oxide) et le métal (cuivre).

3.3.3 La microscopie à force atomique (AFM) pour la topographie

Le microscope à force atomique (AFM) est un outil puissant permettant d'obtenir une très grande résolution (elle dépend de la taille de la pointe). Celui-ci permet de faire des mesures sur des isolants et ce à pression ambiante. L'AFM peut être utilisé selon plusieurs modes, dans notre cas, nous l'avons utilisé selon les modes contact et tapping.

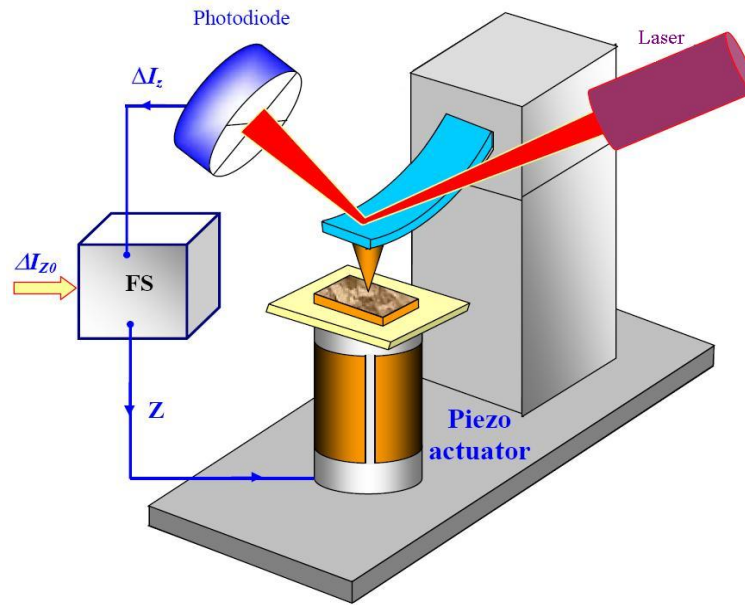


Figure 3.15 – Fonctionnement de l'AFM.

Un AFM (figure 3.15) est constitué d'un système d'ajustement de la position piezoélectrique, d'un système de positionnement laser, d'une pointe, d'un bras de levier (cantilever) et d'un système informatique performant. Le principe est simple, en utilisant un *cantilever* de grande flexibilité, on peut mesurer de faibles forces qui pourraient faire fléchir celui-ci. En l'occurrence, nous parlons de forces inter-atomiques. Ainsi, en approchant une fine pointe posée sur un cantilever flexible, il est possible d'observer les forces inter-atomiques sans déplacer les atomes à la surface du matériau à analyser.

En mode contact, on approche la pointe de façon à ce qu'elle suive les dénivellations de la surface en se frottant sur les atomes de celle-ci. Pour ce qui est du mode tapping, on impose une oscillation d'amplitude relativement élevée au *cantilever* de sorte qu'il ne touche l'échantillon que sporadiquement. L'oscillation imposée à celui-ci se fait à la fréquence de résonance du *cantilever* de sorte qu'il est encore plus facile d'observer le mouvement de celui-ci.

Même si le bras de levier amplifie le mouvement de la pointe, la mesure de la position doit se faire de façon très précise. C'est pourquoi on utilise un système de positionnement laser. Celui-ci est constitué d'un laser diode émettant à 670 nm dirigé vers l'extrémité du cantilever et d'une matrice de quatre photodiodes. L'intensité du signal reçu se mesure alors selon quatre quadrants représentant les mouvements avant, arrière, gauche et droit.

La mesure se fait point par point. Une fois la position mise en mémoire, l'ordinateur coordonne le système de positionnement piezoélectrique de façon à ce que la pointe suive l'échantillon pour l'acquisition suivante. C'est donc un système fonctionnant en rétroaction.

3.3.4 L'AFM pour la mesure du travail d'extraction

Si deux conducteurs différents sont connectés, leur potentiel chimique respectif, qui peut être assez différent avant la connexion, va s'équilibrer par le biais d'un transfert de charge dû au champ électrique créé. Il y a donc apparition d'un potentiel appelé potentiel de contact (V_c) défini par l'équation suivante :

$$V_c = (\phi_2 - \phi_1)e \quad (3.12)$$

Où ϕ_1 et ϕ_2 est le travail d'extraction de chacun des matériaux mis en contact.

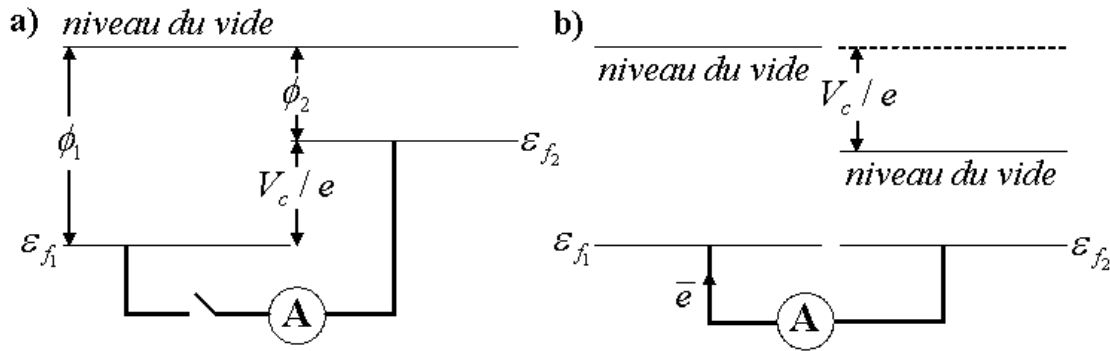


Figure 3.16 – Niveaux d'énergie des conducteurs : a) avant la connexion b) après la connexion.

Pour illustrer ce concept, imaginez la situation suivante : supposons deux conducteurs différents ayant un travail d'extraction défini tel que $\phi_1 > \phi_2$. Lors de la connexion de ces matériaux, nous verrons apparaître un transfert de charge (électrons) du matériau 2 vers le matériau 1 (figure 3.16). Cette situation est analogue à la décharge d'un condensateur. Nous pouvons donc voir qu'en séparant les deux matériaux d'une certaine distance d , ceux-ci se comportent de manière analogue à un condensateur de capacité :

$$C \equiv \frac{V_c}{Q} \quad (3.13)$$

Où Q est la charge totale accumulée aux bornes du condensateur. On trouve alors :

$$W_C = \frac{Q^2}{2C} = \frac{1}{2}CV_c^2 \quad (3.14)$$

Où W_c est le travail nécessaire pour transférer Q du matériau 2 vers le matériau 1. Imaginons que le matériau 1 représente la surface étudiée et le matériau 2 la pointe de l'AFM. La force s'exerçant sur la pointe s'écrit donc :

$$F(z) = \frac{dW_c}{dz} = \frac{1}{2} \frac{dC}{dz} V_c^2 \quad (3.15)$$

En ajoutant une tension alternative $V_{ac}e^{j\omega t}$ (oscillation) et une tension continue V_s à la pointe, la force sera modifiée de sorte que :

$$F(z, t) = \frac{1}{2} \frac{dC}{dz} (V_c - V_{ac}e^{j\omega t} - V_s)^2 \quad (3.16)$$

La notation phaseur nous permet aisément de voir que la force variera principalement selon 3 fréquences (DC , $f = \omega$ et $f = 2\omega$). En ne s'intéressant qu'à la composante de la force qui varie en ω , on voit que :

$$F_\omega(z) = -\frac{dC}{dz} (V_c - V_s) V_{ac} \quad (3.17)$$

On peut donc voir qu'en appliquant une tension $V_s = V_c$, la force sur la pointe deviendra nulle. C'est le principe de la mesure.

Le mode sonde de Kelvin [67] est différent des modes tapping et contact, en ce sens que c'est une technique à double passage (figure 3.17).

1. Premièrement, on détermine la topographie de la surface.
2. Connaissant la topographie, on repasse sur nos pas à hauteur constante. Lors du deuxième passage, la tension V_s est ajustée par le système à rétroaction (feed-back) de manière à ce que la composante ω de la force soit nulle. Ceci est fait grâce à un amplificateur synchrone (lock-in amplifier).

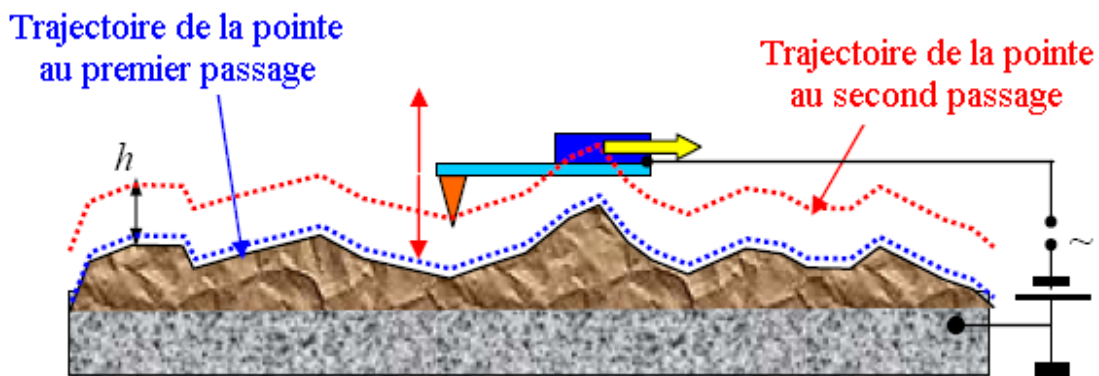


Figure 3.17 – Technique à double passage. Lors du deuxième passage, le système de rétroaction regarde si la force (déviation) est nulle sur la pointe pour chaque point de mesure. Si ce n'est pas le cas, il ajuste la tension V_s de manière à ce que $F_\omega = 0$.

Cette technique permet de mesurer le potentiel de contact (V_c). En connaissant le travail d'extraction de la pointe de l'AFM, il nous est possible de connaître le travail d'extraction de la surface selon l'équation 3.12.

3.3.5 La spectroscopie par rétrodiffusion Rutherford : RBS

La spectroscopie par rétrodiffusion Rutherford (RBS) [77, 78], en l'honneur d'Ernest Rutherford, un des pères de la physique nucléaire, est basée sur l'expérience faite par celui-ci et qui a mené à la découverte du noyau atomique. En bombardant une cible par des ions légers de grande vitesse (généralement d'*He*) il est possible de connaître la nature des atomes de la cible dû au fait que la collision élastique de l'atome accéléré avec l'atome cible est fonction de la masse de ceux-ci. En bref, si l'ion subit une réflexion à la surface de la cible, celui-ci aura une énergie telle que :

$$E_R = KE_0 \quad (3.18)$$

Où

$$K = \left(\frac{m_1 \cos \theta_R + \sqrt{m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta_R}}{m_1 + m_2} \right)^2 \quad (3.19)$$

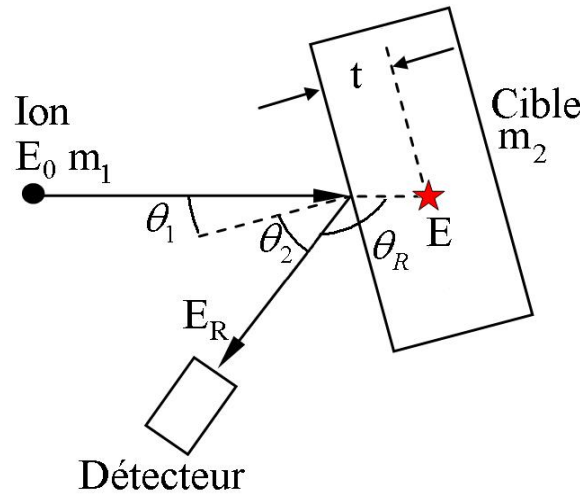


Figure 3.18 – Fonctionnement du RBS.

Comme la rétrodiffusion ne se fait pas toujours en surface, on doit tenir compte de la perte d'énergie des ions dans la matière lors de l'aller-retour de ceux-ci dans le matériau cible. À titre d'exemple, l'énergie de la particule au point étoilé (figure 3.18) se calcule de la façon suivante :

$$E = E_0 \frac{t}{\cos\theta_1} \frac{dE}{dx} \quad (3.20)$$

Ainsi, en répertoriant l'énergie des particules rétrodiffusées pour un angle donné, il nous est possible de connaître la concentration et le profil des atomes constituant le matériau analysé. Parmi les avantages majeurs de la technique, citons qu'elle est peu destructive.

Normalement, on utilise la RBS lorsque les éléments de surface sont plus lourds que le substrat de façon à ce que le spectre d'énergie permette de distinguer les éléments du matériau étudié.

Lorsque nous sommes en surface, l'équation 3.19 nous permet de voir qu'un élément plus lourd réfléchira le projectile avec une énergie plus grande que celle d'un élément plus léger. Si le substrat est l'élément le plus lourd, celui-ci masquera les autres éléments puisque qu'il couvrira tout le spectre d'énergie obtenu du détecteur (figure 3.19).

Dans notre cas, nous avons pu faire nos mesures du fait que nous n'avions que deux éléments à isoler (*O* et *Cu*). La figure 3.20 illustre des mesures typiques prises avec le RBS. Nous remarquons que plus la concentration d'oxygène est grande, plus nous observons un déficit de signal de cuivre à la surface. Nous avons tiré les concentrations d'oxygène à partir de ce déficit de cuivre.

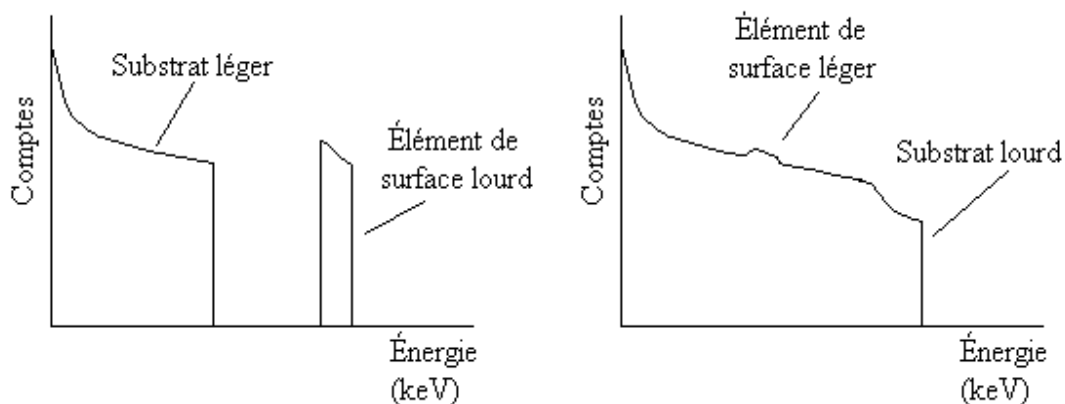


Figure 3.19 – Effet du numéro atomique sur un spectre RBS : a) Élément lourd sur substrat léger. b) Élément léger sur substrat lourd. Dans le deuxième cas (b), on remarque un déficit de signal en surface (creux) pour l'élément lourd. On remarque aussi une augmentation du signal (bosse) aux énergies correspondant à l'élément léger.

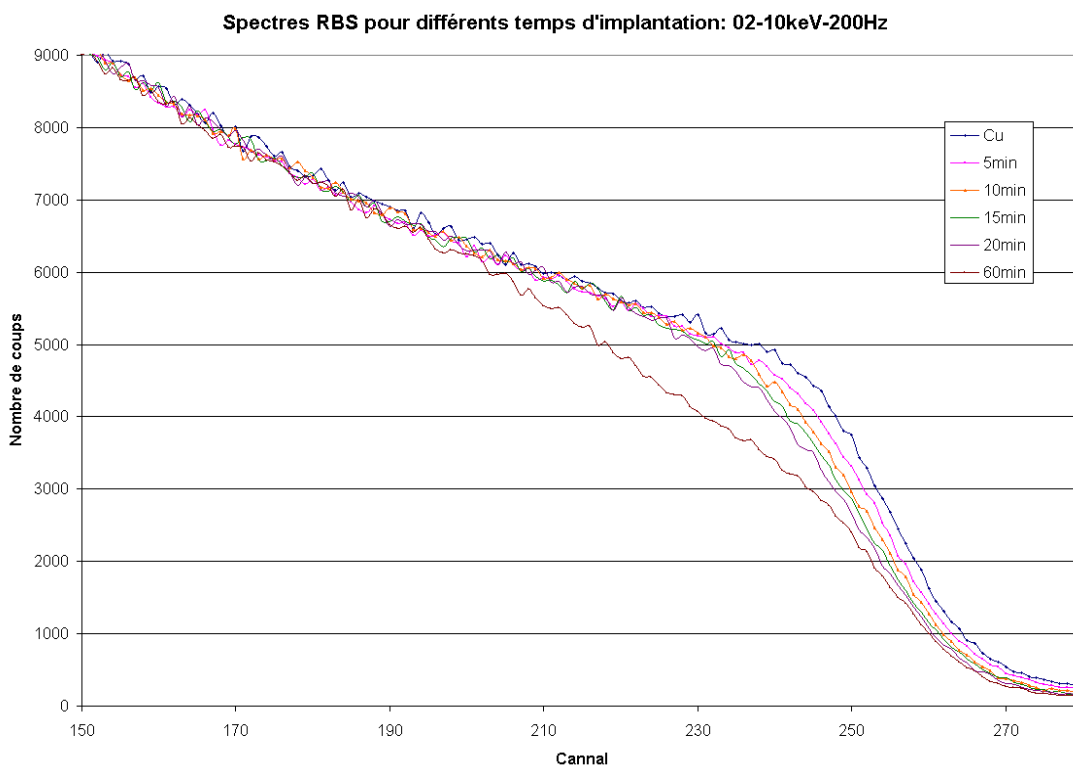


Figure 3.20 – Spectres RBS pour différentes concentrations d'oxygène dans le cuivre. Plus la concentration est importante (temps d'implantation), plus on observe une diminution d'intensité dans le signal du cuivre en surface.

3.3.6 Vitesse des taches cathodiques (montage VTC)

Un arc fait passer un fort courant entre deux électrodes. La présence d'un champ magnétique transverse à proximité de celles-ci amène un déplacement du pied de l'arc dans le sens inverse à celui de la règle d'ampère (pour des arcs sous vide), c'est le mouvement rétrograde [15].

Le mouvement apparent des taches résulte de l'apparition d'une nouvelle tache et de la mort de la précédente. En déplaçant l'arc, on peut forcer celui-ci à aller dans la direction qu'on veut et, de là, déterminer le temps de résidence des taches.

La mesure est simple, il suffit de faire parvenir une impulsion de courant de durée déterminée entre deux électrodes et de mesurer par la suite la longueur de la trace laissée par l'arc. Connaissant la longueur et la durée, on peut ainsi estimer le temps de résidence des taches. Le montage est présenté à la figure 3.21.

L'arc est allumé par un tir laser d'environ 180W (duty-cycle=10%, $f=1\text{kHz}$) distribué sur une zone d'environ 0,5 mm de diamètre. L'impulsion de courant est fournie par la décharge d'un condensateur de 38 mF initié par un thyristor. Pour que l'impulsion soit carrée, on « coupe » la décharge à l'aide d'un autre thyristor placé à l'entrée du premier. Avec ce circuit, la durée de l'arc est théoriquement ajustable de 10 μs à 10 ms. Dans les faits, une durée d'arc supérieure à 1 ms donne lieu à la décharge complète du condensateur.

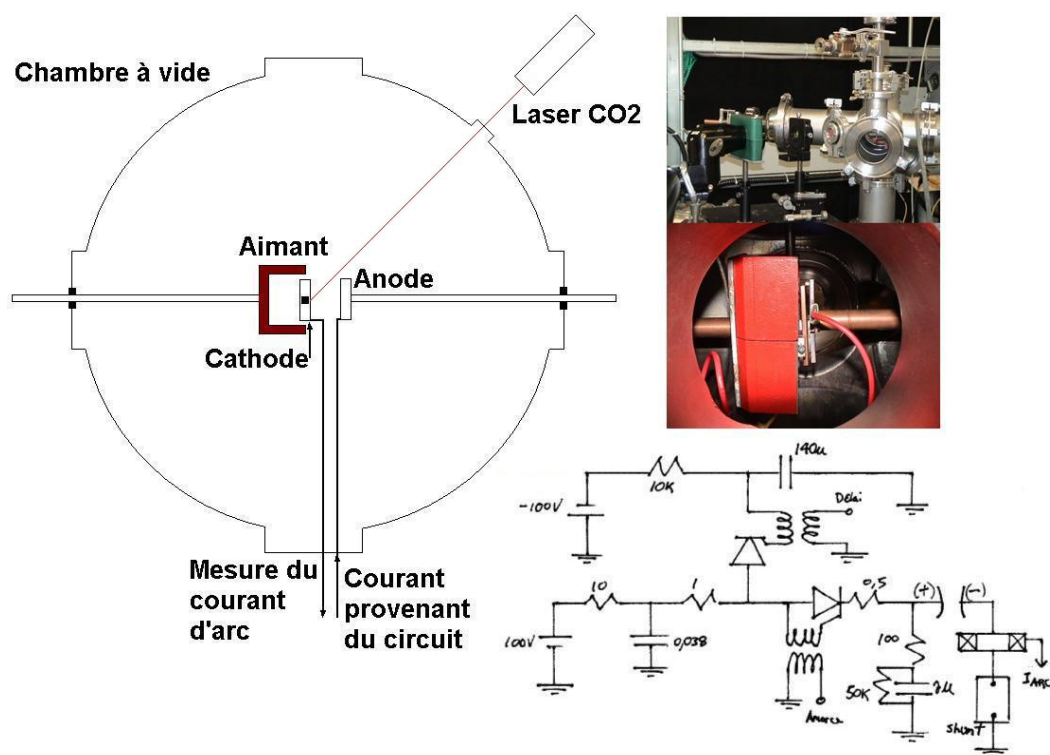


Figure 3.21 – Vitesse des taches cathodiques. Le premier thyristor amorce l'arc. Celui-ci est coupé par le deuxième thyristor après un délai déterminé.

3.3.7 Tension de claquage (montage de TDC)

Selon la loi de Paschen [20], la tension de claquage est fonction du matériau d'électrode, de la pression du gaz et de la distance inter-électrode. En théorie, une diminution du travail d'extraction du matériau de cathode entraîne une diminution de la tension de claquage [38]. Le but du montage est de pouvoir déterminer la variation de la tension de claquage avec le temps (nombre de claquages). Comme l'arc induit une érosion de la cathode, on s'attend à ce que la tension de claquage augmente à mesure que l'électrode se « nettoie » par ceux-ci. Voici un schéma du montage utilisé :

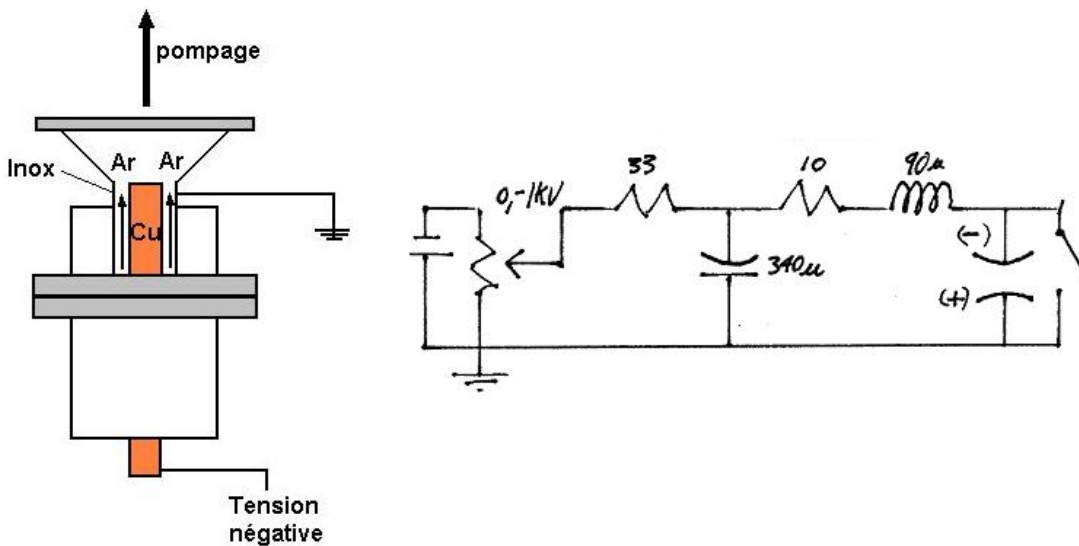


Figure 3.22 – Montage de la mesure de la tension de claquage.

En bref, une source de tension de 1 kV, alimente un condensateur de 340 μF . Lorsqu'il y a claquage entre les électrodes (géométrie coaxiale), le condensateur se décharge ($RC \approx 3ms$) et fournit le courant (environ 20 A) nécessaire au maintien de l'arc. Lorsque le courant du circuit devient insuffisant, l'arc s'éteint jusqu'à ce que la tension aux bornes du condensateur permette à nouveau un claquage. La fréquence de claquage ainsi obtenue est de l'ordre de 6-7 arcs par secondes. Le claquage se fait généralement sous atmosphère d'argon à une pression de quelques Torr. La charge totale transférée lors d'un claquage est d'environ 60 mC.

CHAPITRE 4

RÉSULTATS

4.1 L'oxydation par IISP

L'observation de la morphologie des échantillons de cuivre implantés en oxygène par IISP indique sans ambiguïté la possibilité de produire des nanoprecipités d'oxydes. En effet, la figure 4.1 nous montre que les précipités formés tendent à couvrir la surface lorsque l'irradiation augmente en importance.

L'implantation ionique est une méthode qui permet d'effectuer la précipitation de secondes phases dans un cristal [35, 66]. Dans le cas du cuivre, trois raisons peuvent l'expliquer :

1. L'oxygène est très peu soluble dans celui-ci [39].
2. L'implantation « force » les atomes d'oxygène à être assimilés au cuivre.
3. L'irradiation augmente la diffusion en créant une forte concentration de défauts et en augmentant la température globale de l'échantillon.

Lors de l'implantation, les ions d'oxygène créent une importante quantité de lacunes et d'intersticiels dans le matériau cible. Ces défauts, pourront s'annihiler mutuellement, s'agglomérer ou interagir avec les atomes implantés. Si l'atome d'oxygène fraîchement arrivé est dans un environnement où les défauts sont en mouvement, l'atome pourra se déplacer et diffuser dans le matériau.

Au fur et à mesure que la dose d'ions augmente, de plus en plus d'atomes sont assimilés par le cristal. La faible solubilité de l'oxygène dans le cuivre fait en sorte que la surface de la cible en est rapidement saturée, même pour de très faibles doses ce qui aboutit à la précipitation de nouvelles phases riches en oxygène comme la cuprite et la ténorite.

Pour mieux voir l'effet de l'implantation d'oxygène, nous avons pris des images AFM avant et après un traitement à faible dose sur une couche mince de cuivre¹⁰. La figure 4.2 nous permet de constater l'agglomération de phases oxydées et une modification importante de la topographie.

À plus forte dose, nous n'avons pas pu utiliser les couches minces à cause de la pulvérisation et du mixage atomique qui aurait pu se produire à l'interface cuivre-silicium. À cet effet, nous avons utilisé une pastille de cuivre. La figure 4.3 nous présente une image prise en AFM de la surface irradiée à forte dose. On note sur cette image une plus grande rugosité de la surface.

La figure 4.4 nous permet de voir l'effet du type d'ion utilisé sur la morphologie des surfaces de cuivre traitées. Sur cette figure, on remarque que l'azote produit une surface complètement différente de celle obtenue avec l'oxygène. On note la formation de « petites cheminées » qui s'expliquent du fait que l'azote, qui se lie difficilement avec le cuivre, produit des agglomérats de gaz qui se désorberont au fur et à mesure de l'implantation. Cette hypothèse est en accord avec des mesures prises par XPS qui démontrent l'absence de l'azote dans l'échantillon.

¹⁰L'avantage d'utiliser les couches minces réside dans le fait qu'elles ont une faible rugosité et une grande uniformité.

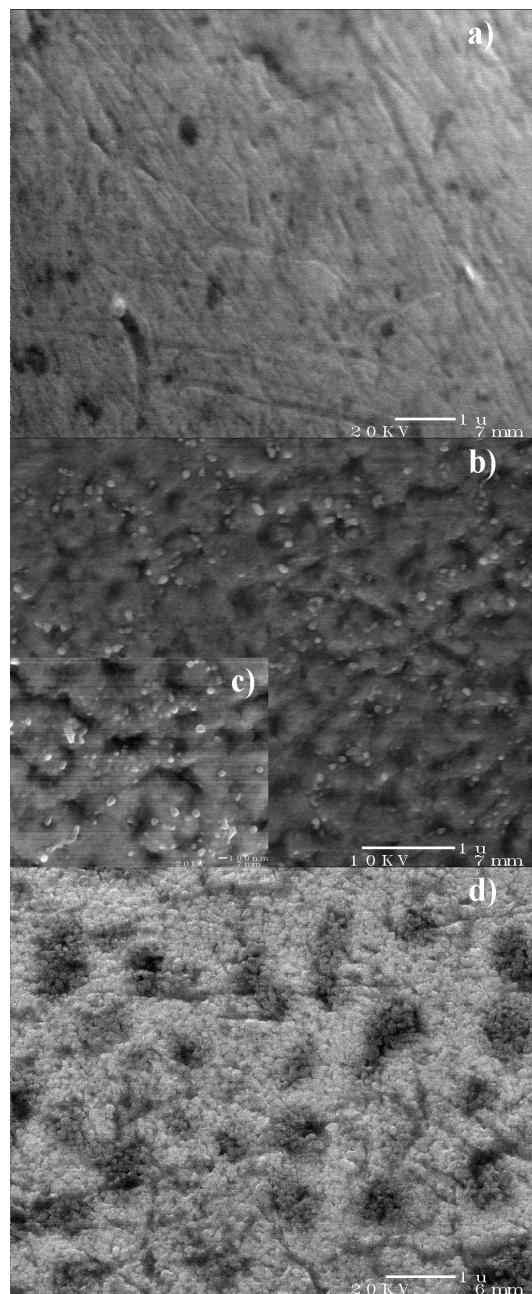


Figure 4.1 – Images MEB : a) échantillon de Cu non-implanté, la particule décrivant un arc de cercle est un artefact du polissage (particule de SiO_2 de $0,25 \mu\text{m}$). b) Après implantation d'oxygène : 30 keV , $\text{Dose} = 2,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. c) Détails de b). Finalement, d) Après implantation d'oxygène : 30 keV , $\text{Dose} = 4,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

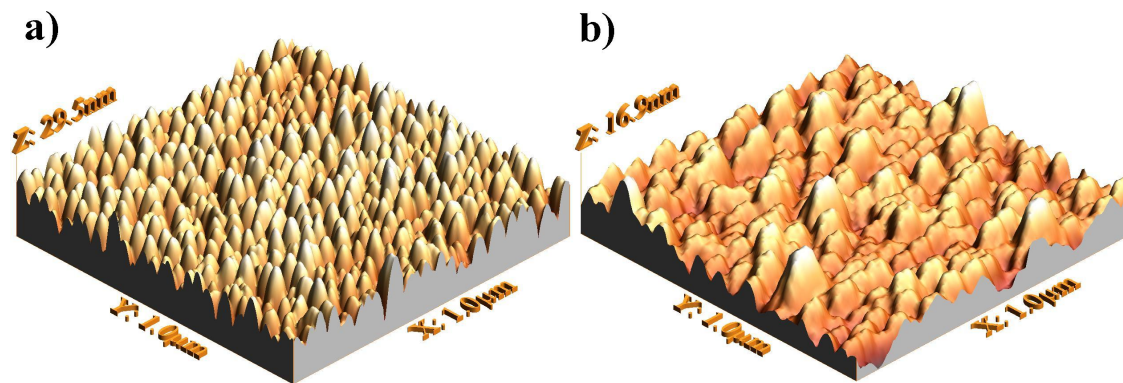


Figure 4.2 – Effet de l'implantation d'oxygène sur une couche mince de cuivre. a) Surface non-implantée b) suite à une implantation d'oxygène à faible dose typique (20 keV, $Dose = 0,3 \times 10^{17} cm^{-2}$).

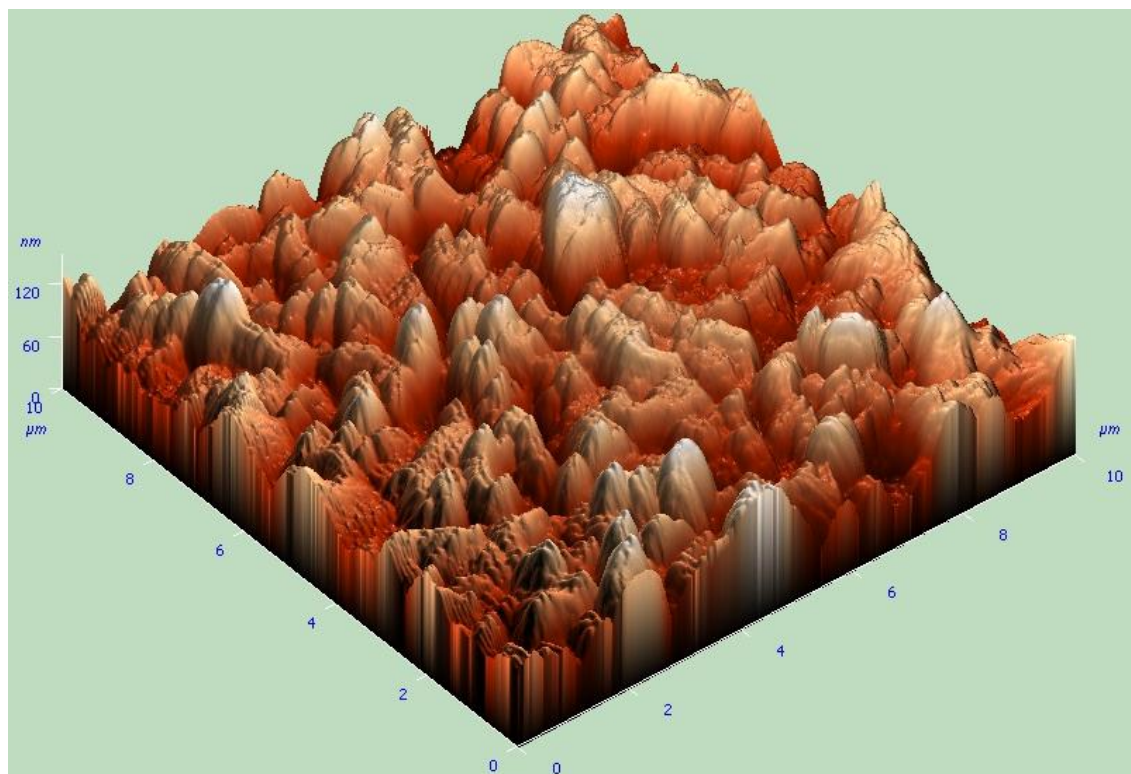


Figure 4.3 – Image AFM d'un échantillon de Cu fortement implanté d'oxygène (30 keV, $Dose = 4 \times 10^{17} cm^{-2}$).

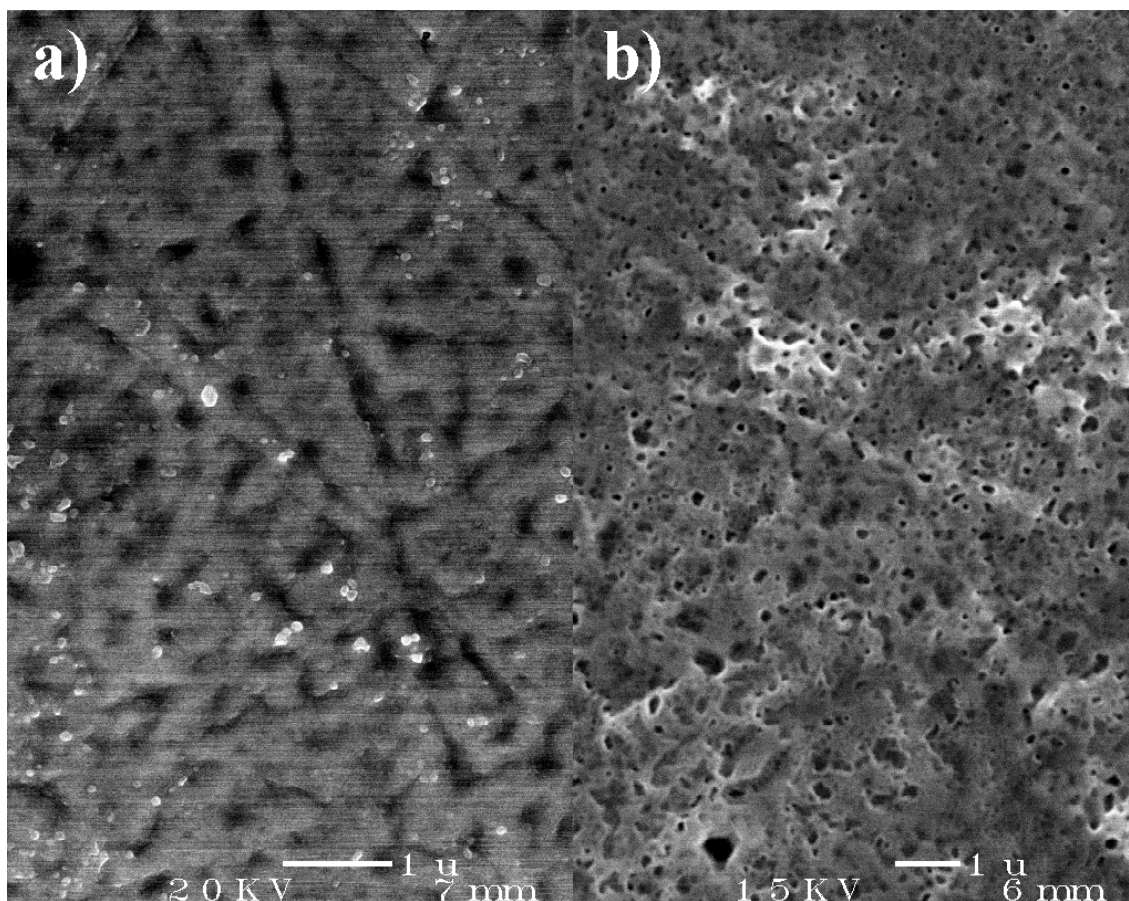


Figure 4.4 – Effet du type d'ions utilisés lors de l'implantation : comparaison oxygène a) et azote b). On remarque l'apparition de petites « cheminées » qui pourraient s'expliquer du fait de la désorption de poche de gaz. Le temps, l'énergie et le taux de répétition étaient les mêmes dans les deux cas (30 keV, 200 Hz, 30 min.).

En plus de créer la précipitation, l'implantation ionique nous permet de générer une oxydation en profondeur à faible température et en peu de temps. À cet effet, nous avons tenté de comparer les profils de concentration d'oxygène obtenus par implantation et par oxydation thermique au RBS.

Les échantillons traités par implantation ont été soumis à un faisceau d'ions d'oxygène de 10keV pour différents temps de traitement (5, 10, 15, 20 et 60minutes). La température maximale atteinte était de 100°C après 60 minutes de traitement. Une fois l'implantation terminée, nous avons refroidi les échantillons rapidement en les déposant sur un bloc massif d'aluminium de manière à éviter l'oxydation purement thermique lors du refroidissement.

Les mesures RBS ont été effectuées en deux endroits sur chaque échantillon afin de s'assurer de la reproductibilité et pour obtenir un spectre moyenné. La charge totale accumulée pour chacune des mesures était approximativement de $26 \mu C$ (20 000 comptes).

Pour ce qui est de l'oxydation thermique, nous avons placé des échantillons dans un four tubulaire à $100^{\circ}C$ pour les mêmes temps de traitement avec une pression de 30 mTorr (environ 100 fois la pression d'opération de l'implanteur). Le refroidissement et les mesures RBS se sont faites de la même manière que pour l'implantation. Malheureusement pour nous, l'apparition d'une couche d'oxyde n'était pas observable avec le RBS puisque la couche formée était d'épaisseur trop faible (les spectres RBS avant et après oxydation étaient identiques).

La figure 4.5 nous montre les profils obtenus par IISP. Il est intéressant de constater que ceux-ci sont beaucoup plus importants que ceux obtenus par simulation avec *SRIM* en tenant compte de la pulvérisation ¹¹. Il est à noter que l'implantation à forte dose ($2 \times 10^{17} cm^{-2}$) a mené à une oxydation s'étalant en profondeur. Il est donc clair que la RED est le principal facteur influençant la diffusion dans notre cas et joue un rôle important dans la pénétration de l'oxygène implanté.

¹¹Comme *SRIM* ne tient pas compte de la pulvérisation, on utilise la dose accumulé expérimentale et le taux de pulvérisation pour décaler le spectre de *SRIM*. Ex., Si utilise dix profils, on utilise le profil calculé par *SRIM* qu'on copie neuf fois. Ensuite on ajoute par incrément 1/10 de l'épaisseur pulvérisée à chacun des profils pour simuler la perte d'épaisseur amenée par la pulvérisation. Une fois l'incrémentation de la profondeur faite, on additionne la concentration atomique de chacun des profils pour une même profondeur, ce qui nous donne le profil final.

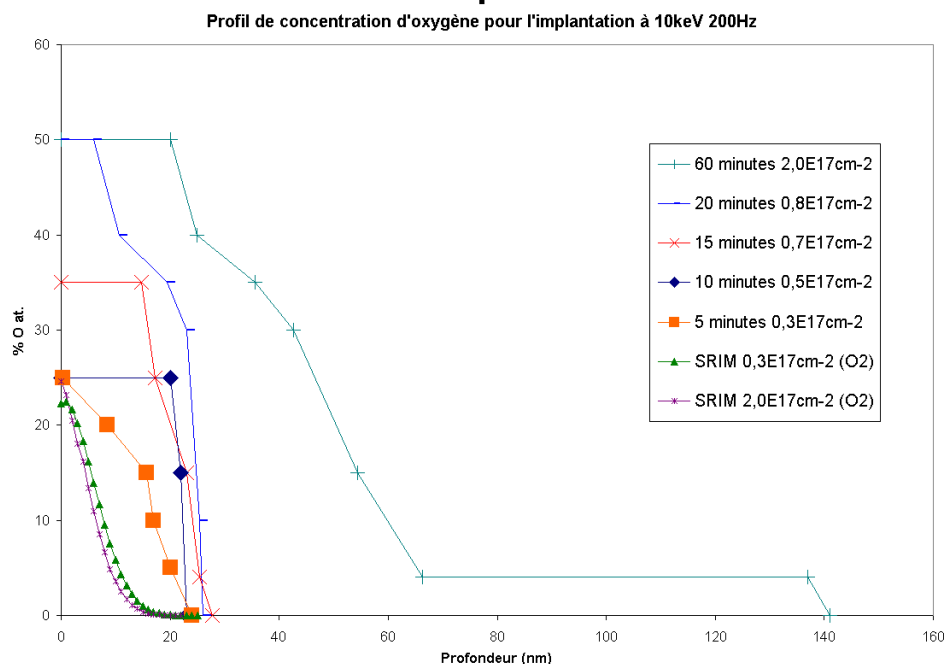


Figure 4.5 – Comparaison des profils expérimentaux et simulés pour l'implantation d'oxygène dans le cuivre. On remarque que les profils simulés par SRIM ne sont pas représentatifs autant à faible qu'à forte dose. Les spectres RBS sont présentés à la figure 3.20. Les incertitudes ont été omises pour ne pas alourdir le graphique.

Outre les paramètres plasma (pression, μ -ondes...), les principaux facteurs influençant le traitement sont l'énergie des ions et le temps d'implantation. Comme on peut s'y attendre, pour un même temps d'implantation, une augmentation de l'énergie des ions cause une augmentation de la dose totale accumulée. La figure 4.6 nous montre la valeur de la dose accumulée en fonction du temps d'implantation pour deux énergies des ions. On remarque sur cette figure qu'après un certain temps, un plateau de concentration est atteint. Celui-ci pourrait s'expliquer par une saturation de l'oxygène à la surface de la cible.

Cependant, à mesure que l'irradiation augmente, la diffusion fait son œuvre et le plateau disparaît pour laisser place à une augmentation linéaire de la concentration. Le taux d'augmentation de la concentration est plus rapide avec l'énergie des ions. Une explication de cette observation nous est donnée à la figure 4.7 où l'on voit que le flux d'ions par impulsion plasma augmente avec l'énergie des ions. Nous n'avons pas observé de dose limite mais il est fort probable que celle-ci soit atteinte après quelques heures de traitement.

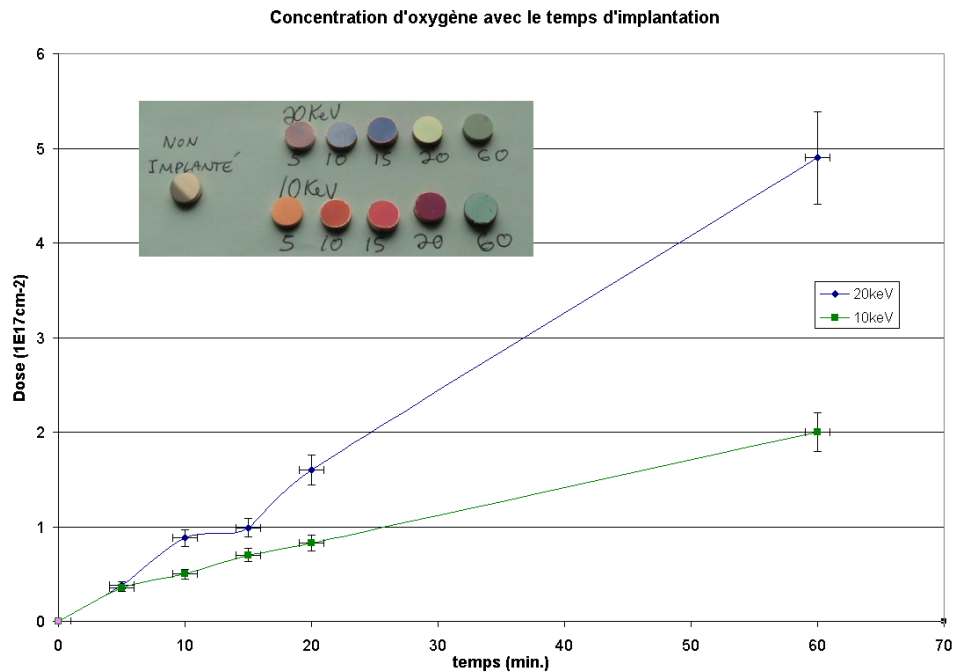


Figure 4.6 – Effet de l'énergie des ions et du temps d'implantation sur la dose totale retenue.

L'observation des échantillons après l'implantation (voir l'encadré de la figure 4.6) démontre aussi une évolution complexe de la couleur de la surface avec le temps d'implantation et l'énergie des ions. Comme on l'a mentionné à la section 2.5, il existe un lien entre la couleur de l'échantillon et l'épaisseur de la couche d'oxyde formée. Dans notre cas, la présence de ténorite change la couleur des échantillons et nous empêche d'observer une telle corrélation.

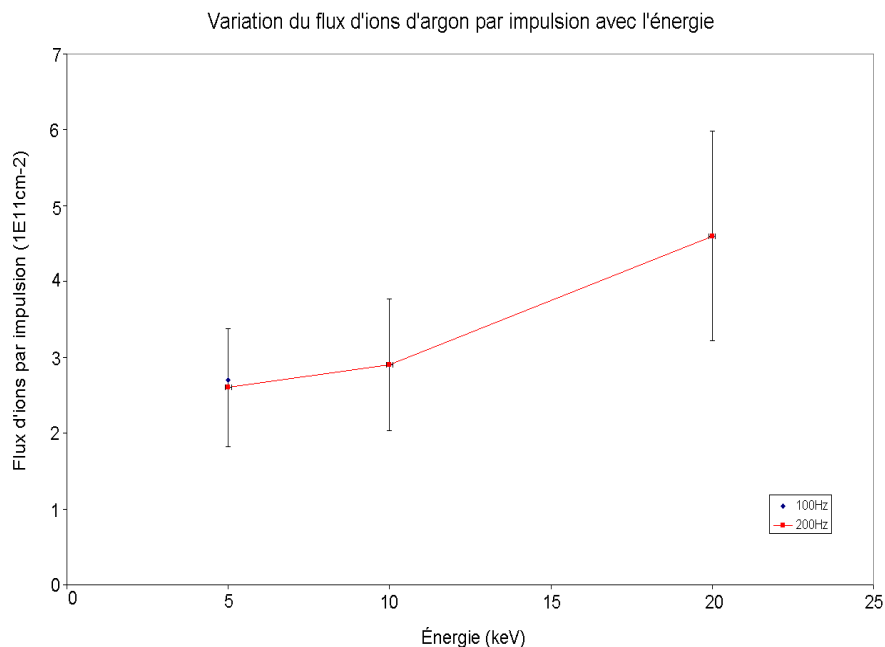


Figure 4.7 – Effet de l'énergie sur le flux d'ions par impulsion. Cet effet peut être dû à une extraction plus efficace et au libre parcours moyen des ions (la distance grille-échantillon restant toujours constante (8cm). D'autre part, on remarque que le taux de répétition n'a pas d'effet sur le flux d'ions par impulsion. Les mesures ont été prises avec un faisceau d'argon et le flux d'ion estimé avec le système de mesure de la température (section 3.2.2.2).

L'observation des surfaces et l'analyse des profils en profondeur de près d'une vingtaine d'échantillons nous a permis de développer un schéma typique de l'oxydation par IISP. Celui-ci se déroulerait selon trois étapes (figure 4.8).

1. À faible dose et/ou faible énergie, la concentration d'oxygène dans le cuivre est inférieure à 33%. Les échantillons adoptent une couleur plutôt rouge qui est caractéristique de la cuprite (et du métastable).
2. À mesure que la concentration d'oxygène augmente, on assiste à la formation de ténorite (vérifié par XPS) et donc d'une couche noire opaque à la surface des échantillons.
3. À forte dose et forte énergie ($20 \text{ keV} > U > 30 \text{ keV}$), un régime stationnaire s'établit, la pulvérisation préférentielle donne lieu à la formation d'une couche uniforme qui contient entre 35% et 40% d'oxygène qui est majoritairement composé de Cu_3O_2 .

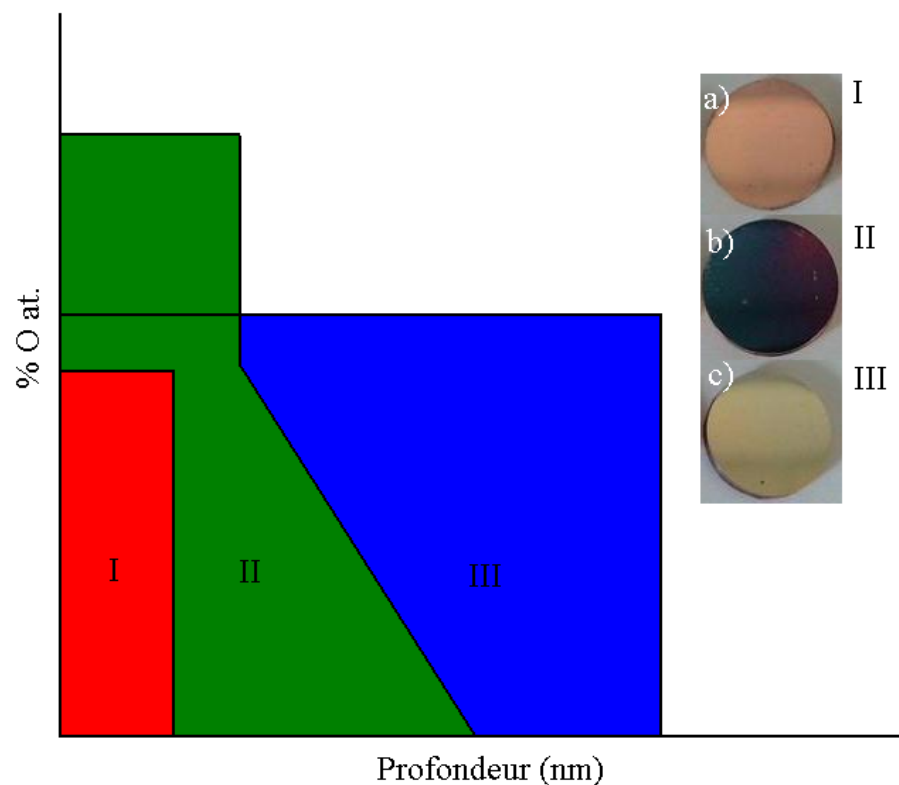


Figure 4.8 – Schéma de l'oxydation par IISP. Région I : faible dose, la concentration d'oxygène est inférieure à 33%. Région II : Apparition de la ténorite avec l'augmentation de la concentration d'oxygène et la pulvérisation préférentielle du cuivre. Région III : Régime stationnaire, le cuivre et l'oxygène sont pulvérisés au même taux, il se forme une couche d'oxyde uniforme contenant approximativement 35 à 40% d'oxygène. À titre d'exemple, des échantillons de cuivre implantés à 30 keV avec des doses respectives de $0,2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ a) $0,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ b) et $1,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ c) sont présentés en encadré. L'analyse de leurs profils en profondeur fait par RBS est en accord avec le schéma d'oxydation anticipé.

Des simulations faites par *SRIM* nous confirment que pour la cuprite, l'oxygène est moins pulvérisé que le cuivre. Dans le cas de la ténorite, c'est le cuivre qui l'est moins. À forte dose (région III de la figure 4.8), on assiste à l'apparition d'un régime stationnaire dans lequel les atomes de cuivre sont autant pulvérisés que les atomes d'oxygène donnant lieu à une couche d'oxyde de composition uniforme (≈ 35 à $40\% O_{at.}$). La variation du taux de répétition des pulses plasma entraîne inévitablement un changement de la température d'équilibre des échantillons (voir section 3.2.2.2). Néanmoins, à dose et à énergie égales, nous avons pu constater que ce changement n'avait pas de réelle influence sur la composition et l'épaisseur de la couche d'oxyde.

Comme la RBS nous donne seulement la concentration totale d'oxygène dans nos échantillons, nous avons utilisé la XPS pour expliciter les phases en présence dans des couches de cuivre implanté. La XPS nous permet une relative facilité de quantification de la ténorite [37]. Néanmoins, la quantification de la cuprite, du métastable et du cuivre métallique reste difficile à effectuer [57] ; d'abord parce que le pic $Cu\ 2p_{3/2}$ est pratiquement le même pour toutes les phases [26, 37] et deuxièmement parce que la quantification du métastable (Cu_3O_2) est peu documentée. Pour remédier au problème, nous avons considéré que la couche était uniquement constituée de deux oxydes : la ténorite et le métastable. Ce dernier se crée par l'accumulation de défauts dans le Cu_2O [21], il est donc fort probable que le métastable soit préférentiellement créé comparativement à la cuprite (c'est d'autant plus vrai en régime stationnaire lorsque l'irradiation a causé beaucoup de dommages).

Les figures 4.9 a), b), c) nous permettent d'observer la concentration de ténorite dans différents échantillons. La figure 4.9 a) représente les phases en présence dans un échantillon noir contenant environ 40% de ténorite en surface. Les paramètres d'implantation sont caractéristiques de la région II décrite précédemment (#35 énergie : 20 keV, dose : $1,0 \times 10^{17} cm^{-2}$). Les graphiques 4.9 b) (#27 énergie : 30 keV dose : $2,0 \times 10^{17} cm^{-2}$) et 4.9 c) (#29 énergie : 30 keV dose : $4,5 \times 10^{17} cm^{-2}$), sont représentatifs de la région III. Dans ce cas, la couche est presque uniquement composé du métastable. On remarque aussi que plus la dose augmente, plus l'épaisseur de la couche augmente sans réel changement de la composition.

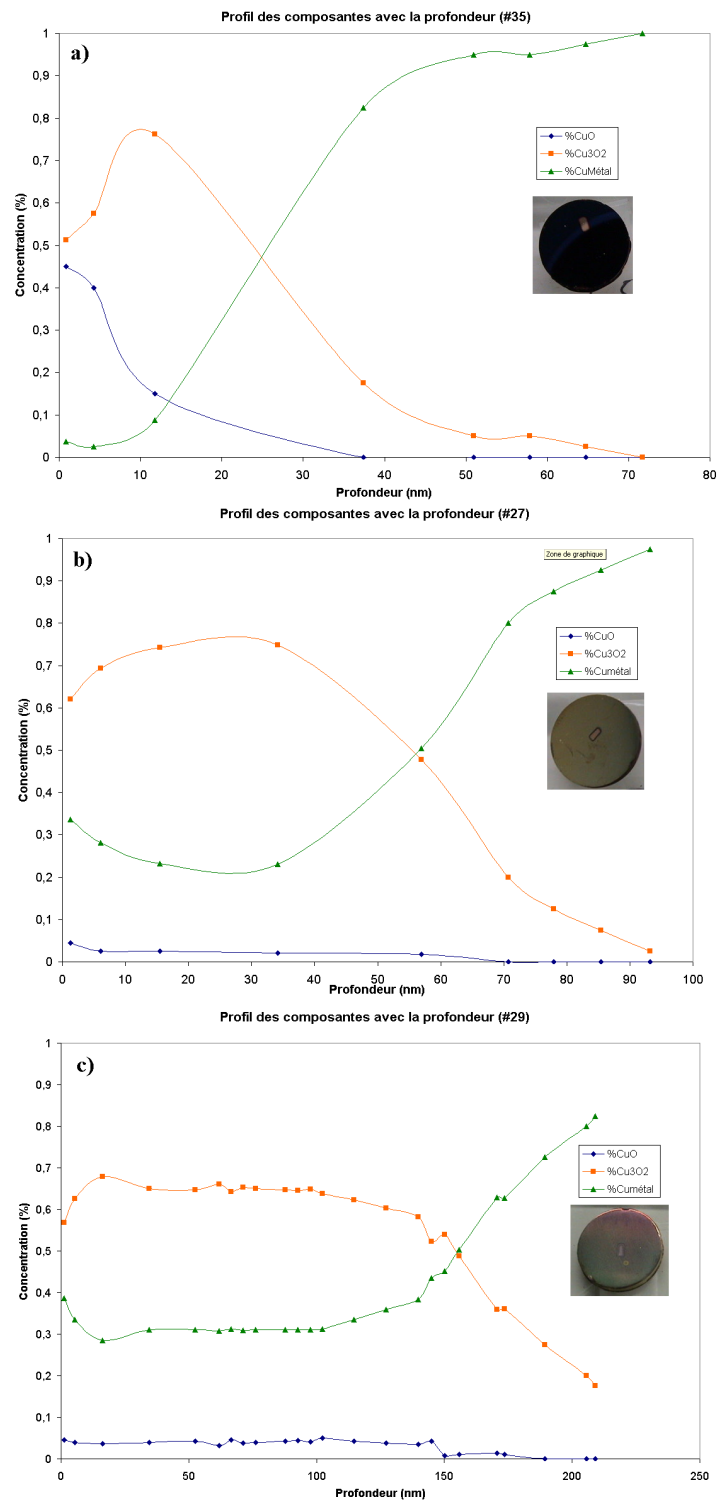


Figure 4.9 – Quantification des phases en profondeur pour différents échantillons. En encadré on peut voir l'apparence des échantillons après le traitement.

Les spectres XPS montrés à la figure 4.10 ont été obtenus avec une source monochromatique $Al\ K\alpha$ sur un échantillon noir (#35), c'est à dire contenant de la ténorite. Le décapage pour l'analyse en profondeur s'est fait avec un faisceau d'argon de 3 keV orienté à 55° par rapport à la normale à la surface. La profondeur des cratère formés par le décapage ont été estimé par interférométrie et profilométrie. La quantification des spectres, quant à elle, s'est faite à partir du pic $Cu\ 2p_{3/2}$. Les valeurs obtenues pour le pic central du métastable et de la ténorite était respectivement de 932,6 eV et 933,7 eV.

Nous n'avons pas présenté la composition de la surface immédiate puisque celle-ci est en majeure partie composé d'hydroxydes et d'impuretés carbonnées. Le premier spectre présenté (figure 4.10) correspond donc à la surface après un décapage de 30 s.

L'apparition de ténorite (région II de la figure 4.8) est apparemment due au bombardement ionique puisque nous sommes en mesure de former le composé en dessous des conditions normales à sa formation ($T > 200^\circ C$ pour $P = 760\ Torr$) et ce en très peu de temps.

Sa présence peut s'expliquer par l'effet combiné de l'amorphisation du substrat et de la forte concentration d'oxygène à la surface ou encore par la redéposition d'atomes pulvérisé [13] ayant réagi avec l'oxygène de la chambre à vide. Même si la ténorite se retrouve généralement en surface (la queue du profil est moins saturée en oxygène), on peut trouver des traces de celle-ci dans le métastable lorsqu'on implante à haute dose et à grande énergie (Région III de la figure 4.8). Ceci peut s'expliquer du fait que le composé stable du Cu_3O_2 est la ténorite à faible température [49].

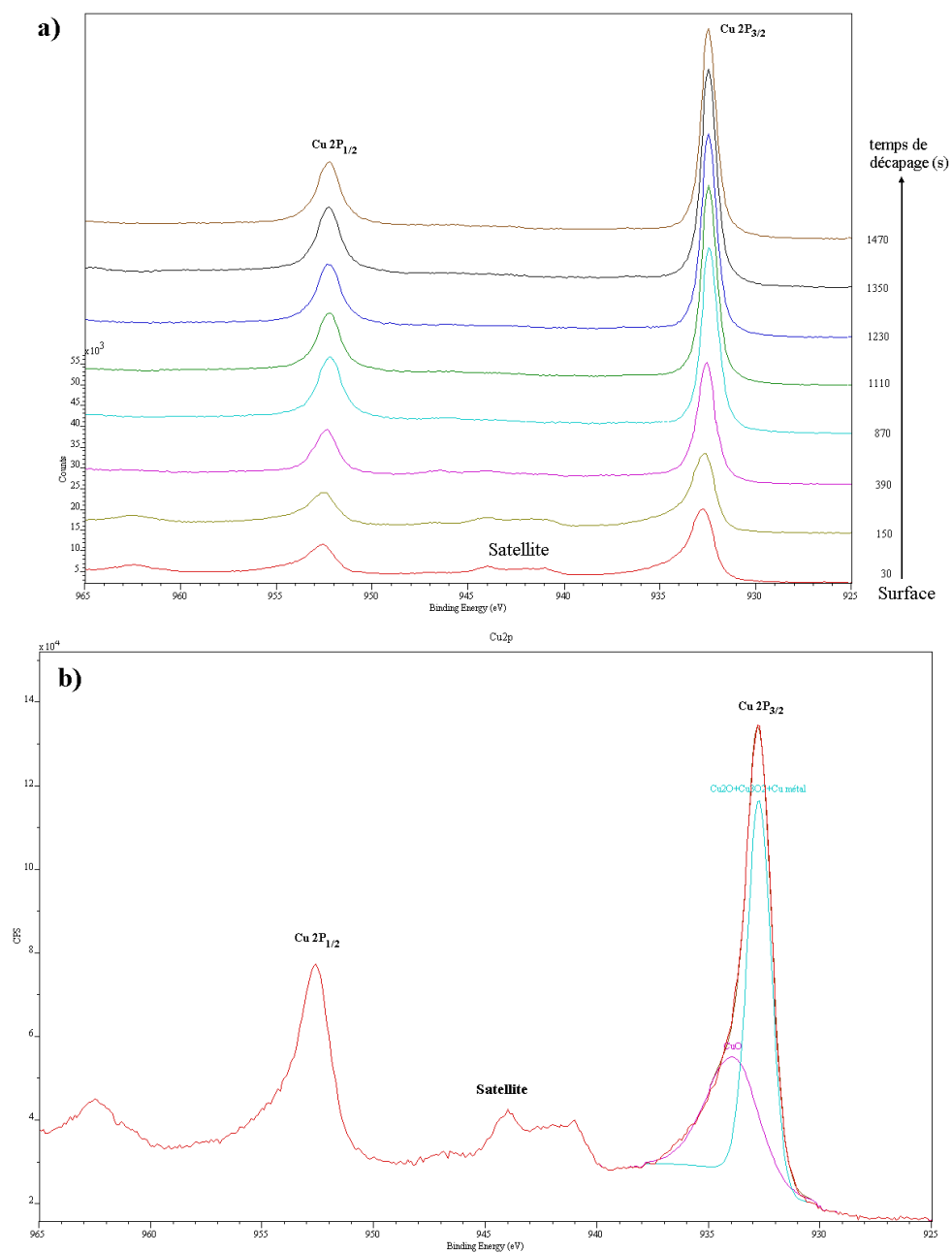


Figure 4.10 – Déconvolution d'un spectre XPS contenant de la ténorite (#35). a) Variation en profondeur. b) Spectre XPS obtenu après 30 s de décapage. La présence de pics satellites nous confirme la présence de ténorite en surface [43, 83].

En résumé, l'irradiation d'un métal produit un système dans lequel l'apport continu d'énergie affecte la microstructure, la stabilité des phases en présence et favorise la formation de précipités. L'effet combiné de plusieurs facteurs comme : la pulvérisation préférentielle, la production de défauts, la diffusion et les réactions avec les gaz de la chambre à vide, donnent lieu à plusieurs incertitudes concernant le profil de concentration final et la composition chimique observée. Nous avons pu constater que la température avait peu d'effet sur la diffusion de l'oxygène dans le Cu et sur l'épaisseur traitée puisque celle-ci reste faible comparativement à la température de fusion du cuivre ($< 0,25T_f$).

4.2 Émissivité électronique

L'un des principaux objectifs du projet de maîtrise consiste à vérifier l'hypothèse selon laquelle, l'oxydation de la surface peut causer une diminution de l'érosion. Celle-ci s'est vérifiée aisément en comparant, dans un premier temps, deux électrodes ; une implantée et l'autre décapée à l'argon. En utilisant le montage VTC avec une pointe fine métallique comme initiateur (claquage), sans champ magnétique et une décharge complète du condensateur (maximiser l'érosion), nous avons obtenu les résultats montrés à la figure 4.11 :



Figure 4.11 – Érosion de deux électrodes ; l'une implantée (gauche) et l'autre décapée (droite), après le passage d'un arc de 0,8 ms sans champ magnétique, pression=1 Torr Argon. La charge totale transmise à l'électrode était d'environ 0,09 C.

Comme on peut le voir sur cette figure, l'absence d'un champ magnétique transverse a eu pour effet de laisser l'arc électrique (les taches) se déplacer aléatoirement sur les électrodes. Dans le cas de l'électrode décapée, on peut clairement voir que les cratères d'érosion sont dispersés sur toute la barrette et ont une taille variable pouvant atteindre près d'un millimètre de diamètre. Ceci démontre que l'arc est resté attaché longtemps au même endroit. Pour l'électrode implantée, les cratères sont beaucoup plus petits (inobservables à l'oeil nu) et densément répartis. Pour ces raisons, nous pouvons conclure que la surface implantée présente plus de sites favorables à l'émission électronique que la surface décapée.

4.2.1 Observations reliées au passage de l'arc

Une observation de traces d'arc en microscopie optique est présentée à la figure 4.12 pour un échantillon de Cu décapé à l'argon et un autre implanté en oxygène (Cu58b, énergie : 20 keV, temps : 30 minutes fréquence : 200 Hz). Comme on le remarque sur la figure, pour un même grossissement, la trace de l'arc est complètement différente pour les deux surfaces. Dans le cas de l'électrode décapée, on remarque l'expulsion de matière en fusion pour les gros cratères et une grande diversité du diamètre de ceux-ci. Les cratères de l'électrode décapée sont espacés entre eux et ne semblent pas suivre un parcours régulier. Dans le cas de l'électrode implantée, les cratères, sont de taille similaire aux taches ($\approx 1 \mu m$) et sont très rapprochés les uns des autres. Dans ce cas, nous sommes en présence de taches de type I très mobiles.

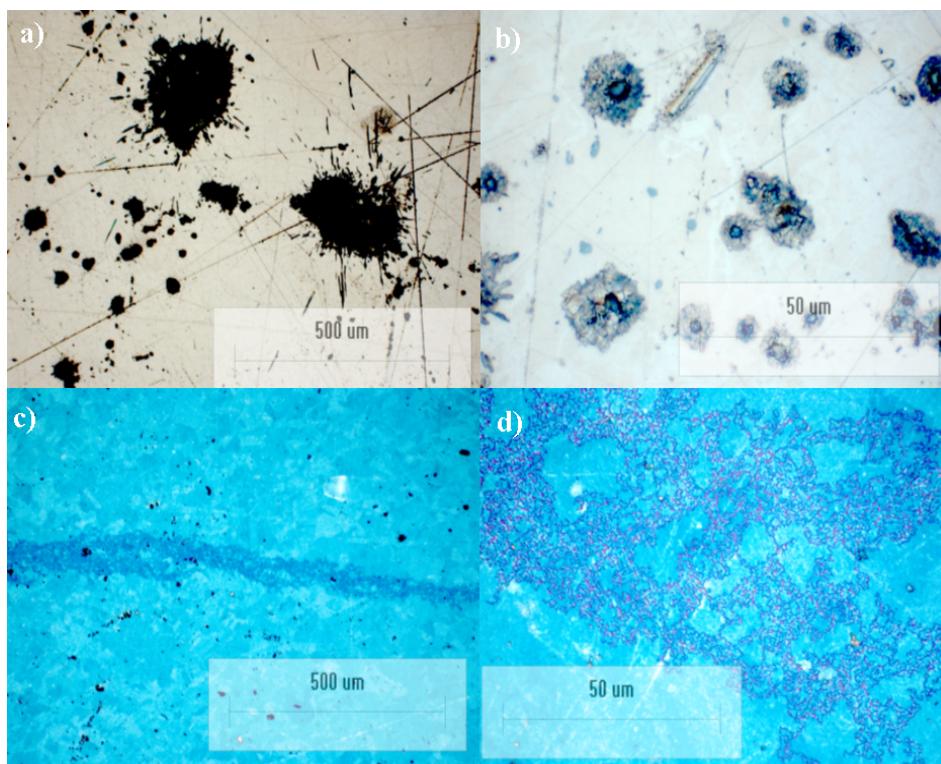


Figure 4.12 – Image optique de trace d'arcs en présence d'un champ magnétique transverse de 300G. Électrode décapée à l'argon (Cu56b) a)10X b)100X. Électrode implantée par IISP (Cu58b) c)10X d)100X.

La figure 4.13 nous montre la coexistence des deux types de taches dans le cas de l'électrode décapée. En a), les taches peu mobiles sont restées longtemps au même endroit créant une macro-tache (un agrandissement de la macro-tache est montré à la figure 4.13 c). La forte température atteinte a créé une expulsion importante de matière en fusion. D'autre part, l'augmentation du champ créé par une rayure à la surface a favorisé la mobilité des taches ce qui a eu comme conséquence de diminuer les dommages. Cette érosion est semblable à celle causée par les taches de type I.

Dans le cas d'une électrode implantée (figure 4.14), l'effet de contraste est de beaucoup diminué car l'électrode est oxydée. Même en haute résolution (figure 4.14 d), il nous est difficile de voir la forme et la taille des taches à cause de l'importante densité de celles-ci. On note à la figure 4.14 d) que la délimitation des cratères semble être formée d'une agglomération de précipités d'oxyde à l'apparence « fondue ».

L'observation d'une électrode oxydée en four pour 120 minutes (figure 4.15) nous laisse voir le même phénomène que pour les électrodes implantées. La trace typique de ce type d'arc n'est donc pas spécifique au traitement par IISP mais à l'oxydation comme telle. Un fait intéressant concernant l'oxydation en four est présenté à la figure 4.15 c), celle-ci produit copieusement de petits précipités d'oxyde d'environ 50 nm de diamètre répartis de façon relativement uniforme sur la surface de la barrette.

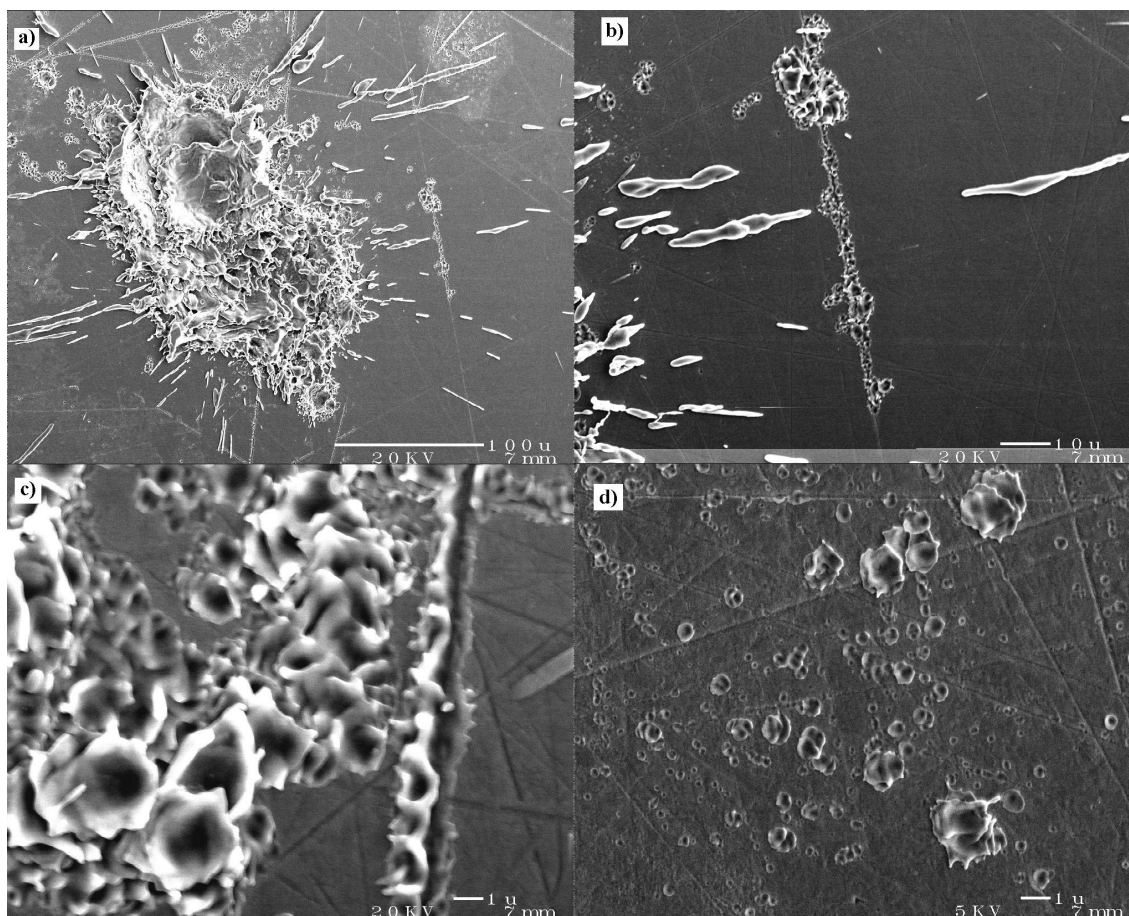


Figure 4.13 – Images prises au MEB des taches cathodiques après le passage d'un arc sur une électrode décapée à l'argon. (a) et b)). Zoom sur une macro-tache c) et sur les micro-taches d). Les macro-taches sont une superposition de micro-taches. En b) on peut remarquer l'effet d'une rayure sur le passage de l'arc.

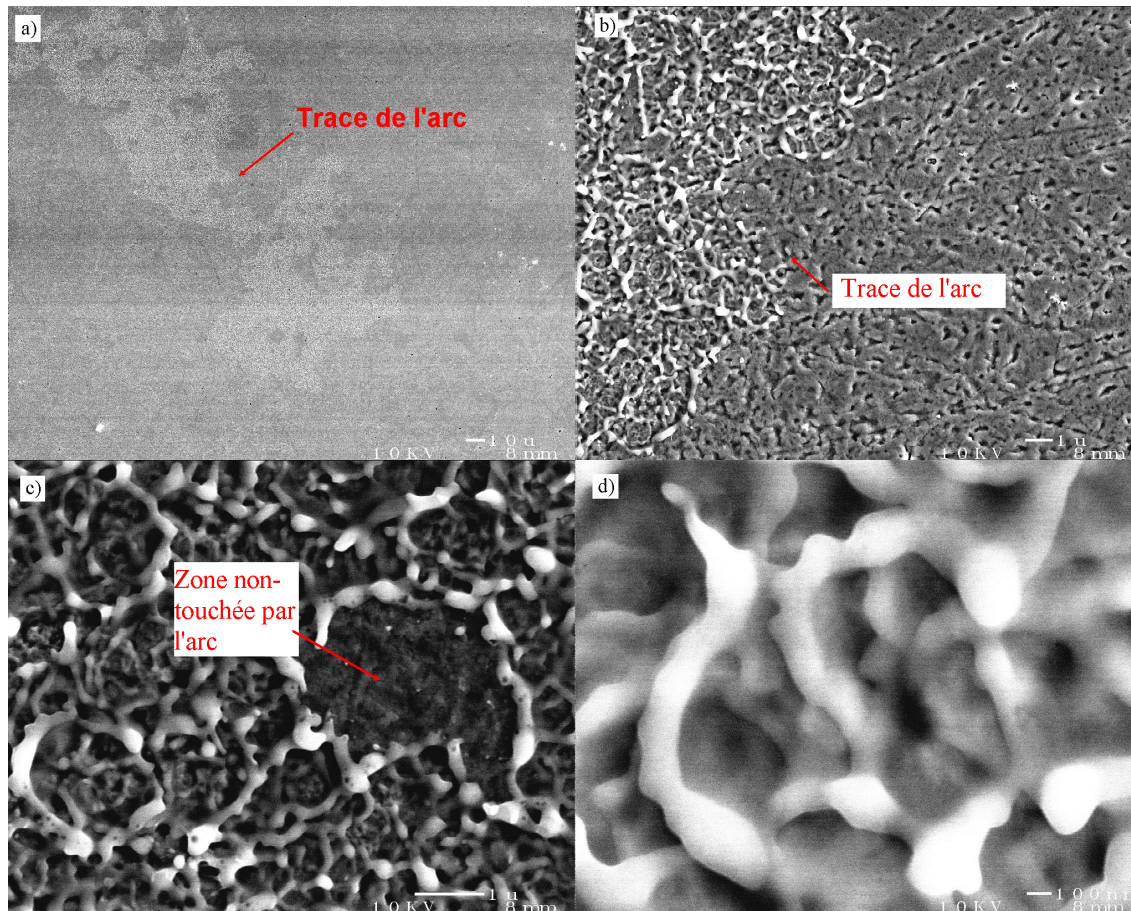


Figure 4.14 – Images MEB du passage d'un arc sur une électrode oxydée par IISP. En d), la délimitation des cratères est formée d'une agglomération de précipités d'oxyde à l'apparence « fondue ».

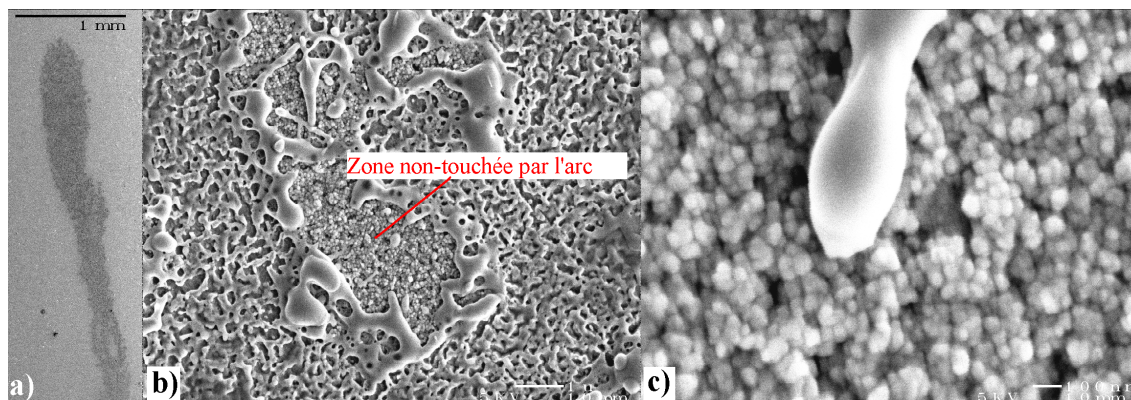


Figure 4.15 – Images MEB du passage d'un arc sur une électrode oxydée en four. En c) on remarque la présence de précipités d'environ 50nm de diamètre. En c), l'échelle est de 100 nm.

4.2.2 AFM Kelvin

Des mesures en AFM Kelvin ne nous ont pas permis de valider nos hypothèses concernant le travail d'extraction puisque les surfaces traitées étaient toutes oxydées. Néanmoins, la figure 4.16 nous permet de constater une différence d'environ 10 mV entre les précipités et la surface de cuivre oxydée. Les précipités diminuent donc le potentiel de surface par un effet de pointe qui augmente le champ électrique local ce qui favorise l'allumage des taches à ces endroits.

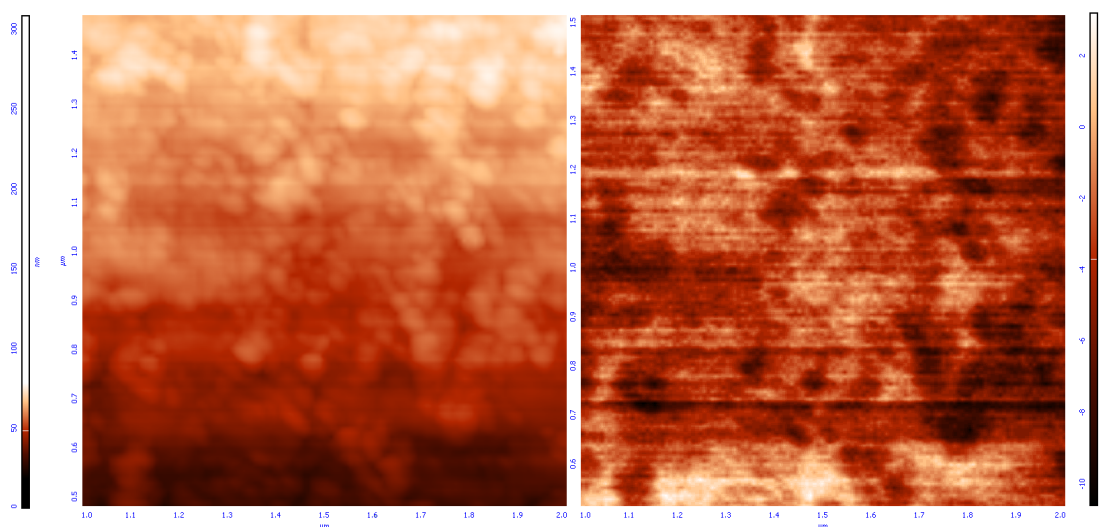


Figure 4.16 – Topographie et potentiel de surface pour un échantillon de Cu (énergie : 15 keV, dose : $1,9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$). La comparaison de l'image topographique (à gauche) avec celle du potentiel de surface nous montre qu'aux protubérances correspond des minima de potentiel (zones sombres).

4.2.3 Tension de claquage

Comme on l'a constaté, il est difficile de voir l'effet de l'implantation sur le travail d'extraction puisque le cuivre est toujours oxydé en surface. En utilisant le montage TDC, nous avons pu éliminer l'effet de la couche native d'oxyde présente sur les électrodes non-traitées et ainsi voir l'effet de celle-ci sur le travail d'extraction. Sachant que la tension de claquage diminue avec le travail d'extraction [38] et que le passage d'arcs pulvérise la couche d'oxyde, nous avons enregistré la variation temporelle de la tension de claquage avec le passage d'arcs sur la cathode.

En procédant de la même façon pour une électrode implantée, nous avons pu voir combien de temps la surface créée résiste au passage de l'arc. Autrement dit, après combien d'arcs l'effet de l'implantation se fait encore sentir.

Comme le montage de TDC requérait l'utilisation de pièces cylindriques, nous avons dû opérer l'implanteur en mode immersion [18] en enlevant la grille de la source et en fabriquant un adaptateur spécial au porte échantillon (figure 4.17). Nos mesures ont été prises à toutes les 30 secondes (environ 200 arcs) avec une pression d'argon d'environ 2,5 *Torr* et une distance inter-électrode d'environ 30 *mm* jusqu'à ce que la tension de claquage soit similaire à celle d'une électrode non traitée.

La figure 4.18 nous montre l'évolution temporelle des tensions de claquage. On y constate que l'effet de l'implantation se fait sentir pour environ 20 minutes (7500 arcs, $Q_T = 450\text{ C}$). Comme on le remarque, la tension varie beaucoup entre les mesures. Ceci est dû aux effets de surface où s'allume l'arc. En général, on voit une diminution de la tension de claquage d'environ 35 V pour l'électrode implantée.

Comme l'arc semble faire « fondre » la surface (figure 4.14). La diminution de la tension de claquage pourrait être principalement due à une diminution du travail d'extraction.

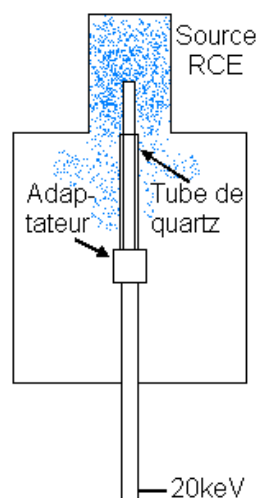


Figure 4.17 – Implantateur de l'INRS-ÉMT en mode immersion pour l'implantation de tiges en trois dimensions. Un tube de quartz était inséré autour des tiges afin de ne traiter que l'extrémité des tiges.

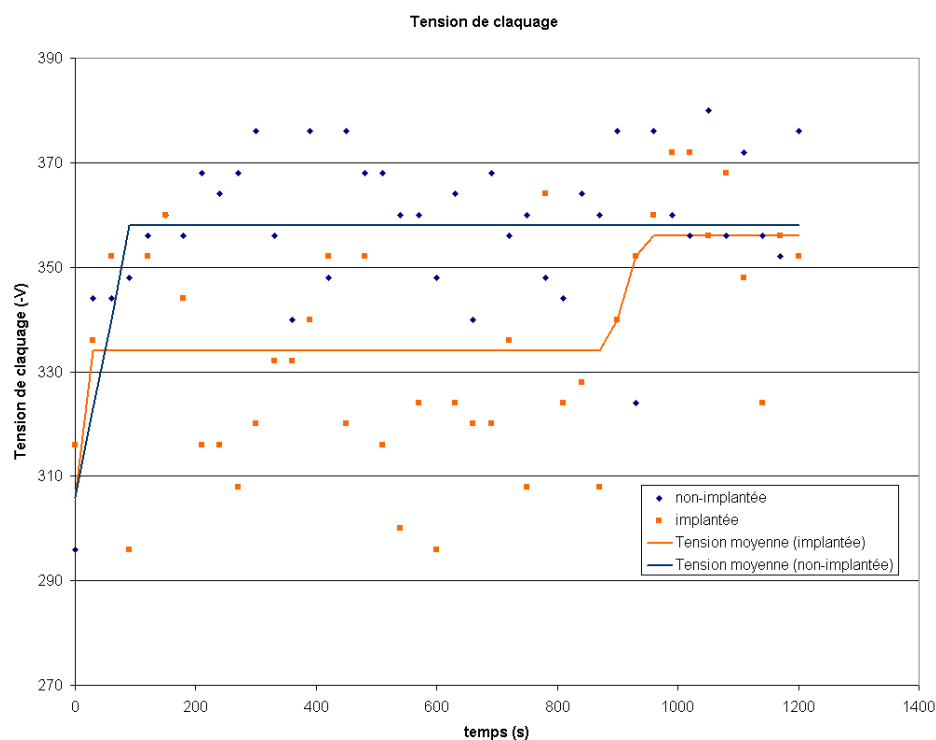


Figure 4.18 – Variation temporelle de la tension de claquage avec le temps. Après environ 7500 arcs (charge transférée à l'électrode d'environ $Q_T = 450\text{ C}$), l'effet de l'implantation ne se fait plus sentir. Les courbes indiquent la tendance de la tension de claquage.

4.2.4 Vitesse des taches cathodiques

La mesure des temps de résidence est un autre facteur important qui affecte les dommages causés aux électrodes. Il s'agit donc d'un effet qu'on se devait de vérifier. Les vitesses ont été obtenues avec un champ magnétique de 300 G et une pression d'argon de 0,1 Torr. La figure 4.19 nous fait voir des images des échantillons utilisés pour cette mesure alors que le tableau 4.1 donne la liste des échantillons caractérisés et les paramètres des traitements effectués. Comme on le constate au tableau 4.1, les taches se déplacent environ deux fois plus rapidement sur les électrodes oxydées que sur les électrodes faiblement oxydées (décapée et non-traitée). On remarque aussi que la méthode d'oxydation de la surface a peu d'effet sur la vitesse des taches. Ceci dû au fait que dans les deux cas (oxydée en four et par IISP) nous étions en présence de nanoprécipités d'oxyde.

Les électrodes faiblement oxydée semblent posséder une moins grande quantité de sites d'émission ; de sorte que le champ magnétique paraît avoir un effet beaucoup moins grand sur un mouvement ordonné des taches. Dans ce cas ci, les cratères formés par les taches étaient en général de grandes tailles (similaires à ceux montrés à la figure 4.13) et séparés par des distances qui pouvaient atteindre plusieurs fois le rayon de ceux-ci. C'est pourquoi il était difficile d'estimer la vitesse des taches dans de tels cas. En utilisant une impulsion de courant suffisamment longue, nous avons pu produire une quantité supérieure de cratères à la surface de l'électrode non-traitée. De cette manière, nous avons obtenu une plus grande densité de taches ce qui nous permis d'obtenir un estimé plus représentatif de la vitesse de déplacement.

L'observation des traces d'arcs (figure 4.19) nous montre que sur les électrodes oxydées, ces arcs sont beaucoup mieux dirigées par le champ magnétique et suivent relativement bien la trajectoire rétrograde. L'effet de la composition chimique semble peu importante sur la mobilité puisque les vitesses sont sensiblement les mêmes pour les échantillons contenant plus de ténorite en surface (surface noire) que les autres. Une augmentation de l'impulsion de courant n'as pas eu d'effet réel sur la distance parcourue sur les électrodes

faiblement oxydées (décapée et non-traitée) mais il a été responsable de l'accroissement de la densité des cratères.



Figure 4.19 – Trace d'arcs sur différentes électrodes. La comparaison des électrodes faiblement oxydées Cu56b et Cu73b nous permet de constater que la durée d'impulsion augmente la densité des cratères.

Échantillons	Vitesse (m/s)	Durée (μs)	Notes
Cu56b	-	250	Décapage à l'argon
Cu58b	45	240	Implanté 20keV, 200Hz 30min
Cu60b	45	450	Implanté 20keV, 200Hz 15min
Cu55b	42	220	Oxydé au four 120min (200°C)
Cu73b	15	800	Cuivre non-traité

Tableau 4.1 – Vitesses des taches cathodiques en présence d'un champ magnétique de 300 G. La barrette Cu60b est composée d'une importante quantité de ténorite en surface et présente une vitesse semblable aux autres barrettes oxydées. L'effet de la composition chimique paraît donc négligeable.

Nous avons eu de la difficulté à initier l'arc par l'impulsion laser lorsque les électrodes étaient bien polies ou encore lorsqu'elles avaient déjà subi le passage d'un arc. Ceci est probablement dû, à une plus grande réflectivité des surfaces. C'est donc ce qui nous a empêché de pouvoir produire plusieurs arcs de suite et ainsi mesurer un taux d'érosion (avec la différence de masse). Il semble clair que la présence de nanoprécipités d'oxyde augmente la mobilité de l'arc, cependant il nous a été impossible de savoir si la vitesse observée est due à l'épaisseur de la couche d'oxyde ou à la la présence des précipités. Il se peut qu'il existe une relation entre l'épaisseur de l'oxyde et la vitesse de déplacement. Cette relation a pu nous échapper étant donné que nous n'avons pas pu varier de façon satisfaisante l'épaisseur traitée.

CHAPITRE 5

CONCLUSION

Nos résultats nous ont démontré sans ambiguïté qu'il est possible de produire des nanoprecipités d'oxyde de cuivre en implantant par IISP des ions d'oxygène dans des échantillons de cuivre. Nous avons constaté qu'une augmentation de la dose implantée menait à une saturation de précipités en surface.

L'IISP permet d'obtenir un traitement d'oxydation en profondeur en peu de temps et à faible température. À cet effet, nous avons constaté que la température de l'échantillon avait peu d'effet sur la diffusion qui semble surtout due à l'irradiation ($T < 0,25T_f$).

Malgré ces faibles températures, nous avons pu améliorer l'estimation de la dose d'ions implantés dans nos échantillons par un calcul simple faisant intervenir les radiations thermiques émises dues au bombardement ionique.

L'étude de profils d'implantation réalisée en utilisant différentes énergies et différents temps d'irradiation nous a permis de présenter un modèle pour l'oxydation du cuivre par IISP. La présence de ténorite en surface est attribuable au traitement d'implantation ionique puisque celle-ci n'est pas observable lors d'une oxydation thermique en utilisant des paramètres semblables.

La synthèse de nanoprecipités à la surface des échantillons en a changé les propriétés électrique ce qui a eu comme conséquence une diminution notable de l'érosion. Cet effet bénéfique serait dû à l'augmentation du nombre de sites favorables à l'émission électronique à la surface des barrettes implantées.

Le passage d'arcs sur des électrodes oxydées nous a permis d'observer des cratères d'érosion de faibles dimensions densément distribués sur la surface. Ce type de cratère cor-

respond à la formation de taches mobiles de type I et est souhaitable pour les applications visées. Cette uniformité n'a pas été observée à la surface des électrodes faiblement oxydées où nous avons constaté une grande diversité dans la dimension des cratères nous laissant supposer une coexistence des deux types de taches. La faible mobilité des taches de type II s'est manifestée par l'apparition de cratères de fortes dimensions pour lesquels l'expulsion de matière en fusion est élevée et dommageable pour les électrodes.

Les caractérisations par AFM à sonde Kelvin ont démontré l'influence des précipités sur la diminution du potentiel de surface. En regardant l'évolution de la tension de claquage avec le passage d'arcs sur une électrode implantée, nous avons pu évaluer que le traitement apporté est bénéfique pour environ 7500 arcs. Il est fort probable qu'un accroissement de l'épaisseur traitée fasse augmenter ce nombre d'arcs. L'effet est principalement dû à la diminution du travail d'extraction causé par l'oxydation.

Les mesures de la vitesse des taches sur les électrodes oxydées montrent que celles-ci suivent bien le mouvement rétrograde (à 0,1 Torr) et sont en moyenne deux fois plus rapides que sur les électrodes faiblement oxydées. La comparaison d'électrodes oxydées thermiquement et par IISP ont laissé voir que l'amélioration de l'émissivité électronique du cuivre est due à l'oxydation comme telle. Cependant, l'oxydation par IISP nous permet de traiter les surfaces en profondeur en peu de temps et à faible température. De plus, l'IISP peut produire des composés qui ne sont généralement pas observables pour des conditions similaires en oxydation thermique (CuO , Cu_3O_2).

En résumé, l'implantation d'ions d'oxygène dans le cuivre génère la formation de nanoprecipités d'oxydes de cuivre de différentes compositions chimiques. La présence de ces nanoprecipités conduit à une émissivité électronique accrue ce qui favorise la propagation des arcs électriques à la surface. Ainsi, les électrodes sont beaucoup moins endommagées par le passage des arcs ce qui pourrait permettre d'augmenter la durée de vie des électrodes dans les systèmes à arcs.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Amekura, H. et al. 2005 « *Cupric oxide nanoparticles in SiO₂ fabricated by copper-ion implantation combined with thermal oxidation* ». Applied Physics Letters **87** (15) :3105-1-3105-3. [DOI :[10.1063/1.2089151](https://doi.org/10.1063/1.2089151)]
- [2] Anders, Simone et Anders, André. 1991 « *On Modes of Arc Cathode Operation* ». IEEE Transactions on Plasma Science **19** (1) :20-24. [DOI :[10.1109/27.62362](https://doi.org/10.1109/27.62362)]
- [3] Anders, André. 2005 « *The fractal nature of vacuum arc cathode spots* ». IEEE Transactions on Plasma Science **33** (5) :1456-1464. [DOI :[10.1109/TPS.2005.856488](https://doi.org/10.1109/TPS.2005.856488)]
- [4] Arifov, Ubai A. 1969 *Interaction of atomic particles with a solid surface*, trad. par G.D. Archard. New York : Consultants bureau, 374p.
- [5] Assmussen Jr., Jes et al. 1997 « *The design and application of electron cyclotron resonance discharges* ». IEEE Transactions on Plasma Science **25** (6) :1196-1221. [DOI :[10.1109/27.650896](https://doi.org/10.1109/27.650896)]
- [6] Assmussen Jr., Jes. 1989 « *Electron cyclotron resonance microwave discharges for etching and thin-film deposition* ». Journal of Vacuum Science and Technology A **7** (3) :883-893. [DOI :[10.1116/1.575815](https://doi.org/10.1116/1.575815)]
- [7] Baïlon, Jean-Paul et Dorlot Jean-Marie. 2000 *Des matériaux* 3^e éd. Montréal : Presse internationales Polytechnique, 736p.
- [8] Balakirev, Fedor F. et al. 2003 « *Signature of optimal doping in Hall effect measurements on a high temperature superconductor* ». Nature **424** (Août) :912-915. [DOI :[10.1038/nature01890](https://doi.org/10.1038/nature01890)]
- [9] Beaunier, Luc, Froment Michel et Klein, Jean. 1990 « *Microscopie électronique* ». In Surfaces interfaces et films minces, 1^{re} éd. éd. par Bernard Agius et Michel Froment, 31-126. Paris :Dunod.

- [10] Bolduc, Martin. 2003 « *Amélioration tribologique de l'aluminium par implantation ionique par plasma* ». Thèse de doctorat, Institut national de la recherche scientifique (EMT), 129p.
- [11] Boucher, Claude. 2004. « *Physique des plasmas* ». Notes de cours, chapitre 3, cours physique des plasmas NRG9200, INRS-ÉMT.
- [12] Boxman, Raymond L. 1995 « *Electrical discharges and plasmas-A brief tutorial* ». In [Handbook of vacuum arc science and technology :fundamentals and applications](#), éd. par Raymond L. Boxman, Philip J. Martin et David Sanders, 3-28. Park Ridge, New Jersey :Noyes Publications.
- [13] Bradley, R.C. et Ruedl, E. 1962 « *Ions sputtered from copper* ». Journal of Applied Physics **33** (6) :880-888. [DOI :[10.1063/1.1777185](#)]
- [14] Brown, Ian G. et Oks, Efim M. 1997 « *Vacuum arc ion sources-A brief historical review* ». IEEE Transactions on Plasma Science **25** (6) :1222-1228. [DOI :[10.1109/27.650897](#)]
- [15] Burkhard, Jüttner et al. 1995 « *Cathode spot* ». In [Handbook of vacuum arc science and technology :fundamentals and applications](#), éd. par Raymond L. Boxman, Philip J. Martin et David Sanders, 73-264. Park Ridge, New Jersey :Noyes Publications.
- [16] Burke, R. et Pelletier, J. 1992. « *Discharges confined by multipolar magnetic fields* ». In Microwave excited plasmas, éd. par Moisan, Michel et Pelletier, Jacques, 273-300. Amsterdam, Londre, New York, Tokyo :Elsevier.
- [17] Cabrera, N. et Mott, N.F. 1948 « *Theory of the oxidation of metals* ». Reports on Progress in Physics **12** (1) :163-184 [DOI :[10.1088/0034-4885/12/1/308](#)]

- [18] Chen, Xupeng et al. 2004 « *Approximate analytical solutions for the space-charge-limited current in one-dimensional and two-dimensional cylindrical diodes* ». *Physics of Plasmas* **11** (6) :3278-3283. [DOI :[10.1063/1.1743309](https://doi.org/10.1063/1.1743309)]
- [19] Cheung, Nathan W. 2002 « *Processing consideration with plasma immersion ion implantation* ». *Surface and Coatings Technology* **156** (1-3) :24-30. [DOI :[10.1016/S0257-8972\(02\)00068-3](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00068-3)]
- [20] Cobine, James Dillon. 1941. *Gaseous Conductors Theory and engineering applications*. New York :Dover publications inc. 606p.
- [21] Cocke, D.L. et al. 2005 « *The low-temperature thermal oxidation of copper, Cu_3O_2 , and its influence on past and future studies* ». *Vacuum* **79** (1-2) :71-83. [DOI :[10.1016/j.vacuum.2005.01.010](https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2005.01.010)]
- [22] Conrad, J.R. et al. 1987 « *Plasma source ion-implantation technique for surface modification of materials* ». *Journal of Applied Physics* **62** (11) :4591-4596. [DOI :[10.1063/1.339055](https://doi.org/10.1063/1.339055)]
- [23] Coulombe, Sylvain et Meunier, Jean-Luc. 1997 « *Thermo-field emission : a comparative study* ». *Journal of Physics D :Applied Physics* **30** (5) :776-780. [DOI :[10.1088/0022-3727/30/5/009](https://doi.org/10.1088/0022-3727/30/5/009)]
- [24] Coulombe, Sylvain et Meunier, Jean-Luc. 1997 « *Arc-cold cathode interactions : parametric dependence on local pressure* ». *Plasma Sources Science and Technology* **6** (4) :508-517. [DOI :[10.1088/0963-0252/6/4/008](https://doi.org/10.1088/0963-0252/6/4/008)]
- [25] Coulombe, Sylvain et Meunier, Jean-Luc. 1997 « *Importance of high local cathode spot pressure on the attachment of thermal arcs on cold cathodes* ». *IEEE Transactions on Plasma Science*, **25** (5) :913-918. [DOI :[10.1109/27.649595](https://doi.org/10.1109/27.649595)]

- [26] Dake, Linda S., King, David E. et Czanderna, Alvin W. 2000 « *Ion scattering and x-ray photoelectron spectroscopy of copper overlayers vacuum deposited onto mercaptohexadecanoic acid self-assembled monolayers* ». *Solid State Sciences* **2** (8) :781-789.[DOI :[10.1016/S1293-2558\(00\)01095-5](https://doi.org/10.1016/S1293-2558(00)01095-5)]
- [27] Derin, H. et Kantarli, K. 2002 « *Optical characterization of thin thermal oxide films on copper by ellipsometry* ». *Applied Physics A :Materials Science & Processing* **75** (3) :391-395. [DOI :[10.1007/s003390100989](https://doi.org/10.1007/s003390100989)]
- [28] Drobny, V.F. et Pulfrey, D.L. 1979 « *Properties of reactively-sputtered copper oxide thin films* ». *Thin Solid Films* **61** (1) :89-98. [DOI :[10.1016/0040-6090\(79\)90504-2](https://doi.org/10.1016/0040-6090(79)90504-2)]
- [29] Eckstein, W. 1991 *Computer simulation of ion-solid interactions*. Berlin :Springer Verlag, 307p.
- [30] Forbes, Richard G., Edgcombe, C.J. et Valdrè, U. 2003 « *Some comments on models for field enhancement* ». *Ultramicroscopy* **95** (mai-juin) :57-65. [DOI :[10.1016/S0304-3991\(02\)00297-8](https://doi.org/10.1016/S0304-3991(02)00297-8)]
- [31] Fortin, André. 2001 *Analyse numérique pour ingénieurs* 2^e éd. Montréal : Presse internationales Polytechnique, 488p.
- [32] Foster, John E. et Patterson, Michael J. 2003 « *Discharge characterization of 40 cm-microwave ECR ion source and neutralizer* ». *American Institute of Aeronautics and Astronautics NASA/TM-2003-212590* (octobre) :1-18. [http ://gltrs.grc.nasa.gov](http://gltrs.grc.nasa.gov)
- [33] Fromhold, A.T. Jr. 1976 « *Theory of metal oxydation volume 1-fundamentals* ». In *Deffects in crystalline solids volume 9*, éd. par Amelinckx S., Gevers R. et Nihoul, J. Amsterdam :North Holland 548p.
- [34] Fromhold, A.T. Jr., et Anderson, M.H. Jr. 2004 « *Oxidation kinetics of epitaxial (100) copper films at 25°C and 50°C* ». *Oxidation of Metals* **62** (3-4) :237-272. [DOI :[10.1007/s11085-004-7810-z](https://doi.org/10.1007/s11085-004-7810-z)]

- [35] Frost, H.J. et Russell, K.C. 1983 « *Precipitate Stability Under Irradiation* ». In Phase transformations during irradiation, éd. par Frank v. Nolfi, Jr., 75-114. New York :Applied Science Publishers.
- [36] Gan, Z.H. et al. 2004. « *Preparation and characterization of copper oxide thin films deposited by filtered cathodic vacuum arc* ». Journal of Physics D : Applied Physics **37** (1) :81-85.[DOI :[10.1088/0022-3727/37/1/013](https://doi.org/10.1088/0022-3727/37/1/013)]
- [37] Ghijsen, J. et al. 1988. « *Electronic structure of Cu_2O and CuO* ». Physical Review B **38** (16) :11322-11330. [DOI :[10.1103/PhysRevB.38.11322](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.11322)]
- [38] Hassouba, Mohamed Ali et al. 2002. « *Measurments of the breakdown potentials for different cathode materials in the Townsend discharge* ». Fizika A **11** (2) :81-90.
- [39] Hansen, Max. 1958 *Constitution of binary alloys* New York : McGraw-Hill, 1305p.
- [40] Hollinger, Guy et Pertosa, Pierre. 1990 « *Spectroscopies d'électrons* ». In Surfaces interfaces et films minces, 1^{re} éd. éd. par Bernard Agius et Michel Froment, 129-234. Paris :Dunod.
- [41] Hu, Yao Zhi, Sharangpani, Rahul et Tay, Sing-Pin. 2000. « *Kinetic investigation of copper film oxidation by spectroscopic ellipsometry and reflectometry* ». Journal of Vacuum Science and Technology A **18** (5) :2527-2532. [DOI :[10.1116/1.1287156](https://doi.org/10.1116/1.1287156)]
- [42] Kellersohn, Antje et al. 1995. « *Cu_2O Quantum-Dot Particles Prepared from Nanostructured Copper* ». Advanced Materials **7** (7) :652-655. [DOI :[10.1002/adma.19950070711](https://doi.org/10.1002/adma.19950070711)]
- [43] Kim, K.S. 1974 « *Charge transfer transition accompanying x-ray photoionization in transition-metal compounds* ». Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **3** (3) :217-226. [DOI :[10.1016/0368-2048\(74\)80012-5](https://doi.org/10.1016/0368-2048(74)80012-5)]
- [44] Kittel, Charles. 1998. « *Physique de l'état solide* », 7^e éd., trad. Natahlie Bardou et Évelyne Kolb. Paris :Dunod, 624p.

- [45] Kogelschatz, U. 2004. « *Atmospheric-pressure plasma technology* ». Plasma Physics and Controlled Fusion **46** (12B) :B63-B75. [DOI :[10.1088/0741-3335/46/12B/006](https://doi.org/10.1088/0741-3335/46/12B/006)]
- [46] Krebs, K.H. 1983. « *Recent advances in the field of ion-induced kinetic electron emission from solids* ». Vacuum **33** (9) :555-563. [DOI :[10.1016/0042-207X\(83\)90050-7](https://doi.org/10.1016/0042-207X(83)90050-7)]
- [47] Lawless, K.R. 1974. « *The oxidation of metals* ». Reports on Progress in Physics **37** (2) :231-316. [DOI :[10.1088/0034-4885/37/2/002](https://doi.org/10.1088/0034-4885/37/2/002)]
- [48] Lebbai M., et al. 2003. « *Optimization of Black Oxide Coating Thickness as an Adhesion Promoter for Copper Substrate in Plastic Integrated-Circuit Packages* ». Journal of Electronic Materials **32** (6) :558-563.
- [49] Lenglet, M. and al. 1995. « *Low temperature oxydation of copper : The formation of CuO* ». Materials Research Bulletin **30** (4) :393-403. [DOI :[10.1016/0025-5408\(95\)00025-9](https://doi.org/10.1016/0025-5408(95)00025-9)]
- [50] Lieberman, Michael A. et Lichtenberg, Allan J. 2005. *Principles of plasma discharges and materials processing* 2^e éd. Hoboken, New Jersey :John Wiley and sons, Inc. 757p.
- [51] Lieberman, Michael A. 1989. « *Model of plasma immersion ion implantation* ». Journal of Applied Physics **66** (7) :2926-2929. [DOI :[10.1063/1.344172](https://doi.org/10.1063/1.344172)]
- [52] Luzeau, P. et al. 1990 « *Copper oxide thin-film growth using an oxygen plasma source* ». Journal of Vacuum Science and Technology A **8** (6) :3938-3940. [DOI :[10.1116/1.576425](https://doi.org/10.1116/1.576425)]
- [53] MacGill, R.A. et al. 1996. « *Cathodic arc deposition of copper oxide thin films* ». Surface and Coatings Technology **78** (1-3) :168-172. [DOI :[10.1016/0257-8972\(95\)02422-0](https://doi.org/10.1016/0257-8972(95)02422-0)]
- [54] Manova, D. et al. 2004. « *Absolute dose calibration in PIII* ». Surface and Coatings Technology **186** (1-2) :29-33. [DOI :[10.1016/j.surfcoat.2004.04.033](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.04.033)]

- [55] Marion, Frédéric. 2005 « *Étude du transport de fragments radioactifs lors de leur implantation par immersion plasma sur des dispositifs biomédicaux* ». Mémoire de Maîtrise, Institut national de la recherche scientifique (EMT), 137p.
- [56] Matsunami, Noriaki. et al. 1984. « *Energy dependance of the ion-induced sputtering yield of monoatomic solids* ». Atomic Data and Nuclear Data Tables **31** (1) :1-80. [DOI :[10.1016/0092-640X\(84\)90017-2](https://doi.org/10.1016/0092-640X(84)90017-2)]
- [57] Mencer, D.E. et al. 2004. « *On the surface analysis of copper oxides : the difficulty in detecting Cu_3O_2* ». Vacuum **77** () :27-35. [DOI :[10.1016/j.vacuum.2004.07.068](https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2004.07.068)]
- [58] Mercier, Jean P., Zambelli, Gérald et Kurz, Wilfried. 1999. *Introduction à la science des matériaux* 3^e éd. , Lausanne, Suisse :Presse polytechniques et universitaires romandes.498p.
- [59] Meunier, J.-L. et Desaulniers-Soucy, N. 1994. « *Erosion rate evaluation of plasma torch electrodes from measurements of the emitted metal vapour radiation* ». Journal of Physics D : Applied Physics **27** (12) :2522-2525. [DOI :[10.1088/0022-3727/27/12/012](https://doi.org/10.1088/0022-3727/27/12/012)]
- [60] Miller, C.W. et Laberge, P.C. 1989. « *Surface characterization of the copper-epoxy adhesion interface from production printed circuit boards* ». Journal of Vacuum Science and Technology A **7** (3) :1818-1822. [DOI :[10.1116/1.576052](https://doi.org/10.1116/1.576052)]
- [61] Moulder, John F. et al. 1992 « *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy* ». Eden Prairie, Minesota :Perkin-Elmer corp., 261p.
- [62] Murphy, E.L. et Good, R.H. Jr. 1956. « *Thermionic emission, field emission and the transition region* ». Physical Review **102** (6) :1464-1473. [DOI :[10.1103/PhysRev.102.1464](https://doi.org/10.1103/PhysRev.102.1464)]

- [63] Muthe, K.P. et al. 1998. « *A study of the CuO phase formation during thin film deposition by molecular beam epitaxy* ». Thin Solid Films **324** (1-2) :37-43. [DOI :[10.1016/S0040-6090\(97\)01203-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)01203-0)]
- [64] Nakao, S. et al. 1998. « *High-energy Cu and O co-implantation into silica glasses* ». Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **141** (1-4) :246-251. [DOI :[10.1016/S0168-583X\(98\)00093-7](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(98)00093-7)]
- [65] Nastasi, Michael, Möller, Wolfhard et Ensinger, Wolfgang. 2000 « *Ion implantation and thin-film deposition* ». In Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition, 1^{ère} éd. éd. par André Anders, 125-241. New York :John Wiley & Sons, Inc.
- [66] Nelson, R.S. 1974. « *Precipitation during ion bombardment of metals* ». In Applications of ion beams to metals, éd. par Picraux, S.T., EerNisse, E.P. et Vook, F.L, 221-238. New York :Plenum press. 706p.
- [67] Nonnenmacher, M., O'Boyle, M.P. et Wickramasinghe, H.K. 1991. « *Kelvin probe force microscopy* ». Applied Physics Letters **58** (25) :2921-2923. [DOI :[10.1063/1.105227](https://doi.org/10.1063/1.105227)]
- [68] O'Reilly, M. et al. 1995. « *Investigation of the oxidation behaviour of thin film and bulk copper* ». Applied Surface Science **91** (1-4) :152-156. [DOI :[10.1016/0169-4332\(95\)00111-5](https://doi.org/10.1016/0169-4332(95)00111-5)]
- [69] Parkhutik, V.P. 1992. « *Modelling of low-temperature oxidation of materials in gaseous environment* ». Journal of Physics D : Applied Physics **25** (2) :256-261. [DOI :[10.1088/0022-3727/25/2/019](https://doi.org/10.1088/0022-3727/25/2/019)]
- [70] Paulini, J., Klein, T. et Simon, G. 1993. « *Thermo-field emission and the Nottingham effect* ». Journal of Physics D : Applied Physics **26** (8) :1310-1315. [DOI :[10.1088/0022-3727/26/8/024](https://doi.org/10.1088/0022-3727/26/8/024)]
- [71] Pelletier, Jacques. 1995. « *Distributed ECR plasma sources* ». In [High density plasma](#)

sources. Design, Physics and Performance, éd. par Popov, Oleg A. 380-425. Park Ridge, New Jersey :Noyes publications.

- [72] Rakhshani, A.E. 1986. « *Preparation, characteristics and photovoltaic properties of cuprous oxide-A review* ». Solid-State Electronics **29** (1) :7-17. [DOI :[10.1016/0038-1101\(86\)90191-7](https://doi.org/10.1016/0038-1101(86)90191-7)]
- [73] Ražnjević, Kozman. 1976 *Handbook of thermodynamic tables and charts* trad. Marijan Bošković et Rickard Podhovsky New York :McGraw-Hill, 392p.
- [74] Reguer, Alan. 2005 « *Optimisation d'un procédé d'implantation ionique par immersion plasma : Application au durcissement de surface des alliages d'aluminium* ». Mémoire de Maîtrise, Institut national de la recherche scientifique (EMT), 102p.
- [75] Rej, D.J. et al. 1994. « *Magnetic insulation of secondary electrons in plasma source ion implantation* ». Journal of Vacuum Science and Technology B **12** (2) :861-866. [DOI :[10.1116/1.587360](https://doi.org/10.1116/1.587360)]
- [76] Riemann, K-U. 1991. « *The Bohm criterion and sheath formation* ». Journal of Physics D : Applied Physics **24** (4) :493-518. [DOI :[10.1088/0022-3727/24/4/001](https://doi.org/10.1088/0022-3727/24/4/001)]
- [77] Ross, Guy. 1985 « *Mise au point d'une méthode de microanalyse nucléaire de l'hydrogène et applications à la désorption par laser* ». Thèse de doctorat, Institut national de la recherche scientifique (EMT), 148p.
- [78] Ross, G.G. 1992 « *Nuclear microanalysis by means of 350keV Van de Graag accelerator* ». Nuclear Instruments and Methods in Physics research B **66** (1-2) :17-22. [DOI :[10.1016/0168-583X\(92\)96135-L](https://doi.org/10.1016/0168-583X(92)96135-L)]
- [79] Russell, K.C. 1984 « *Phase stability under irradiation* ». Progress in materials science **28** (3-4) :229-434. [DOI :[10.1016/0079-6425\(84\)90001-X](https://doi.org/10.1016/0079-6425(84)90001-X)]
- [80] Sarkissian, A.H. et al. 1997. « *Design and characterization of a compact pulsed surface electron cyclotron resonance plasma source for plasma processing applications* ». Article non-publié, INRS-ÉMT.

- [81] Samsonov, G.V. et al. 1973 *The oxide handbook* trad. C. Nigel Turton et Tatiana I. Turton New York :IFI/Plenum, 524p.
- [82] Santra, K. et al. 1992. « *Copper oxide thin films grown by plasma evaporation method* ». Thin solid Films **213** (2) :226-229. [DOI :[10.1016/0040-6090\(92\)90286-K](https://doi.org/10.1016/0040-6090(92)90286-K)]
- [83] Scrocco, Marisa. 1979. « *Satellite structure in the x-ray photoelectron spectra of CuO and Cu₂O* ». Chemical Physics Letters **63** (1) :52-56. [DOI :[10.1016/0009-2614\(79\)80454-6](https://doi.org/10.1016/0009-2614(79)80454-6)]
- [84] Shamim, M.M. et al. 1991. « *Measurement of electron emission due to energetic ion born in plasma source ion implantation* ». Journal of Applied Physics **70** (9) :4756-4759. [DOI :[10.1063/1.349067](https://doi.org/10.1063/1.349067)]
- [85] Siegel, Robert and Howell, John R. 1992. « *Thermal Radiation Heat Transfer* », 3^e éd., New York :Taylor & Francis, 1072p.
- [86] Sigmund, Peter. 1974. « *Energy density and time constant of heavy-ion-induced-elastic-collision spikes in solid* ». Applied Physics Letters **25** (3) :169-171. [DOI :[10.1063/1.1655425](https://doi.org/10.1063/1.1655425)] et « *Erratum* », Applied Physics Letters **27** (1) :52 [DOI :[10.1063/1.88552](https://doi.org/10.1063/1.88552)]
- [87] Sizmann, Rudolf. 1978 « *The effect of radiation upon diffusion in metals* ». Journal of Nuclear Materials **69-70** (février) :386-412. [DOI :[10.1016/0022-3115\(78\)90256-8](https://doi.org/10.1016/0022-3115(78)90256-8)]
- [88] Stevens, James E. 1995. « *Electron cyclotron resonance plasma sources* ». In [High density plasma sources](#). Design, Physics and Performance, éd. par Popov, Oleg A. 312-379. Park Ridge, New Jersey :Noyes publications.
- [89] Tully, John C. 1977. « *Neutralization of ions at surfaces* ». Plasma Physics and controlled fusion **47** (5A) :A153-A166. [DOI :[10.1088/0741-3335/47/5A/011](https://doi.org/10.1088/0741-3335/47/5A/011)]
- [90] Vempaire, D. et al. 2005. « *Plasma-based ion implantation : a valuable technology for the elaboration of innovative materials and nanostructured thin films* ». Physical Review B **16** (10) :4324-4334. [DOI :[10.1103/PhysRevB.16.4324](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.16.4324)]

- [91] Wang, Yaping. et al. 2003. « *Effect of the microstructure of electrode materials on arc cathode spot dynamics* ». Journal of Physics D : Applied Physics **36** (21) :2649-2654. [DOI :[10.1088/0022-3727/36/21/008](https://doi.org/10.1088/0022-3727/36/21/008)]
- [92] Wieder, Harold et Czanderna, A.W. 1962. « *The oxydation of copper films to Cu_3O_2* ». Journal of Physical Chemistry **66** (5) :816-821. [DOI :[10.1021/j100811a010](https://doi.org/10.1021/j100811a010)]
- [93] Wood, Blake P. 2000 « *Fundamentals of plasma immersion ion implantation and deposition* ». In Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition, éd. par André Anders, 243-301. New York :John Wiley & Sons, Inc.
- [94] Wu, M.K. et al. 1987. « *Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Yb-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure* ». Physical Review Letters **58** (9) :908-910. [DOI :[10.1103/PhysRevLett.58.908](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.58.908)]
- [95] Yang, J.C., Evan, D. et Tropia, L. 2002. « *From nucleation to coalescence of Cu_2O islands during in situ oxidation of Cu(001)* ». Applied Physics Letters **81** (2) :241-243. [DOI :[10.1063/1.1492007](https://doi.org/10.1063/1.1492007)]
- [96] Yang, J.C. et al. 1998. « *Self-limiting oxidation of copper* ». Applied Physics Letters **73** (19) :2841-2843. [DOI :[10.1063/1.122608](https://doi.org/10.1063/1.122608)]
- [97] Yin, Ming et al. 2005. « *Copper Oxide Nanocrystals* ». Journal of the American Chemical Society **127** (26) :9506-9511. [DOI :[10.1021/ja050006u](https://doi.org/10.1021/ja050006u)]
- [98] Young, F.W., Cathcart, J.V. et Gwathmey, A.T. 1956. « *The rates of oxidation of several faces of a single crystal of copper as determined with elliptically polarized light* ». Acta Metallurgica **4** (2) :145-152. [DOI :[10.1016/0001-6160\(56\)90132-8](https://doi.org/10.1016/0001-6160(56)90132-8)]
- [99] Ziegler, James F. 2003. « *The Stopping and Range of Ions in Matter* ». <http://www.srim.org> (consultation le 30 mai 2006).
- [100] Zamiatine, Eugène. 1971. *Nous Autres*, trad. B. Cauvet-Duhamel Paris :Gallimard, 232p.

- [101] Zhu, Y., Mimura, K. et Isshiki, M. 2004. « *Oxidation Mechanism of Cu₂O to CuO at 600 – 1050°C.* ». *Oxidation of Metals* **62** (3-4) :207-222. [DOI : [10.1007/s11085-004-7808-6](https://doi.org/10.1007/s11085-004-7808-6)]

Annexe I

Système de mesure de la dose via la température

La mesure de la température à haute tension dans un environnement électromagnétique bruyant a nécessité la conception d'un système de communication infrarouge spécialement adapté. Les figures I.1, I.2 et I.3 représentent le schéma du système et les différents circuits des composantes de celui-ci. Voici l'adresse des fabricants :

Convertisseur analogique-digital : <http://www.dataq.com>

Émetteur-récepteur infrarouge : <http://www.rentron.com>

Thermopile : www.dexterresearch.com

Le programme *LabVIEW* permettant l'acquisition des températures et quelques pièces de rechange sont disponibles au laboratoire.

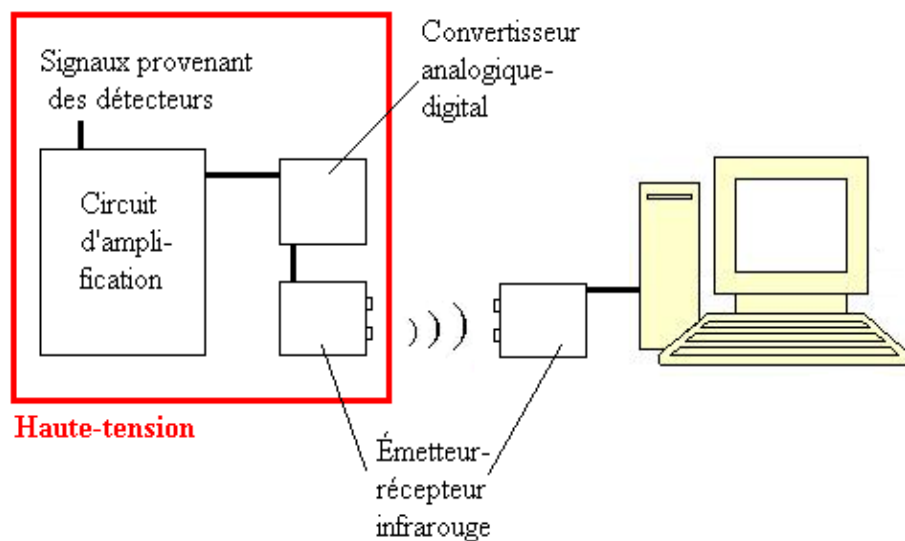


Figure I.1 – Schéma du système de communication.

[illegible]

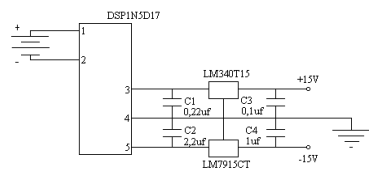
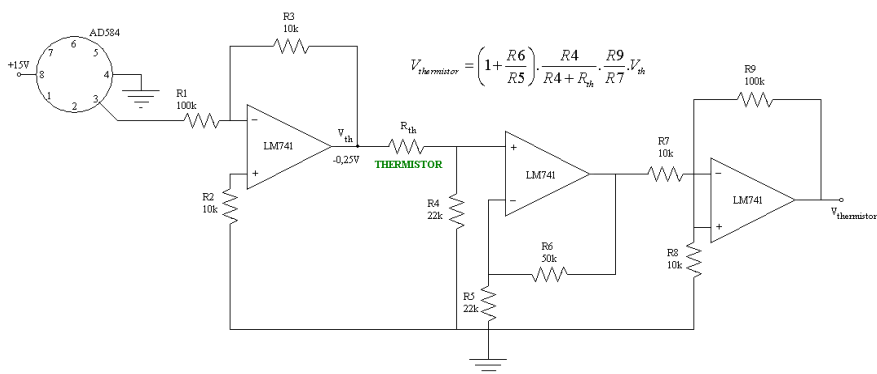
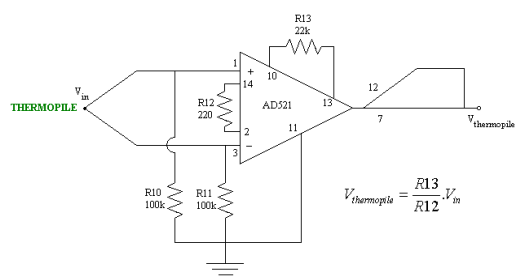
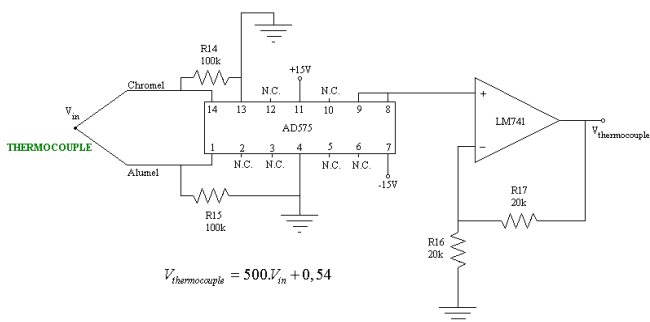
Alimentation**Thermistor****Thermopile****Thermocouple**

Figure I.3 – Circuit d'amplification des signaux en provenance des détecteurs.